

PCT/JP 2004/010896

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

23.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月25日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-280373

[ST. 10/C]: [JP2003-280373]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社日本触媒

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

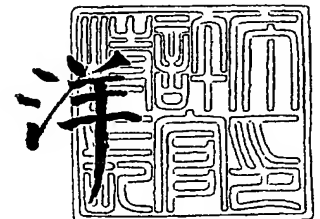
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3076477

【書類名】 特許願
【整理番号】 K0009416
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L101/00
C08F 8/00

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
【氏名】 植田 裕子

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
【氏名】 和田 克之

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
【氏名】 中嶋 康久

【特許出願人】
【識別番号】 000004628
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】 株式会社日本触媒
【代表者】 柳田 浩

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 008291
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

酸基および／またはその塩含有不飽和単量体の架橋重合体である吸水性樹脂 (A) を主成分とし、(b 1) 亜鉛と珪素、または (b 2) 亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物 (B)、を含む吸水性樹脂組成物であって、

該複合含水酸化物 (B) 中は、金属成分として亜鉛を主成分とし、亜鉛の含有量と、珪素またはアルミニウムの含有量の質量比が 50/50～99/1 であり、
且つ、前記吸水性樹脂組成物の 0.90 質量%塩化ナトリウム水溶液に対する 1.9 kPa での加圧下吸収倍率 (60 分値) が 20 g/g 以上であることを特徴とする、吸水性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記複合含水酸化物 (B) が、水溶性亜鉛化合物と水溶性珪素化合物、または水溶性亜鉛化合物と水溶性アルミニウム化合物を含む各溶液から、共沈法によって得られるものである請求項 1 に記載の吸水性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記複合含水酸化物 (B) の前記吸水性樹脂 (A) からの膨潤状態での分離率が 20% 以下である請求項 1 または 2 に記載の吸水性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記吸水性樹脂組成物は、粒子状であり 850 μ m 未満で 150 μ m 以上の粒子が全体の 90 質量%以上で且つ 300 μ m 以上の粒子が全体の 60 質量%以上含まれることを特徴とする請求項 1～3 の何れかに記載の吸水性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記複合含水酸化物 (B) 以外に植物成分 (C) をさらに含む、請求項 1～4 の何れかに記載の吸水性樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1～5 に記載の吸水性樹脂組成物と親水性繊維とを含んでなる、衛生材料用の吸収体。

【請求項 7】

酸基および／またはその塩含有不飽和単量体の架橋重合体である吸水性樹脂 (A) を主成分とする吸水性樹脂、および、親水性繊維を含んでなる衛生材料用の吸収体であって、該吸収体は、(b 1) 亜鉛と珪素、または (b 2) 亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物 (B) を含む、

該複合含水酸化物 (B) は、金属成分として亜鉛を主成分とし、亜鉛の含有量と、珪素またはアルミニウムの含有量の質量比が 50/50～99/1 であり、
且つ、前記吸水性樹脂が、0.90 質量%塩化ナトリウム水溶液に対する 1.9 kPa での加圧下吸収倍率 (60 分値) が 20 g/g 以上であることを特徴とする、吸収体。

【請求項 8】

請求項 6 または 7 に記載の吸収体、液透過性を有する表面シート、液不透過性を有する背面シートを備えた、吸収性物品。

【請求項 9】

酸基および／またはその塩含有不飽和単量体の架橋重合体である吸水性樹脂 (A) を主成分とし、(b 1) 亜鉛と珪素、または (b 2) 亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物 (B)、を含む吸水性樹脂組成物の製造方法であって、
酸基含有不飽和単量体を主成分とする単量体成分を重合して吸水性樹脂を得る重合工程と、該複合含水酸化物 (B) を添加する工程とを含み、

該重合工程を経て得られた吸水性樹脂が、0.90 質量%塩化ナトリウム水溶液に対する 1.9 kPa での加圧下吸収倍率 (60 分値) が 20 g/g 以上であることを特徴とする、吸水性樹脂組成物の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 吸水性樹脂組成物およびその製造方法、並びに、それらを用いた吸収体、吸収性物品

【技術分野】

【0001】

本発明は、吸水性樹脂組成物、吸収体、吸収性物品、および吸水性樹脂組成物の製造方法に関する。さらに詳しくは、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁パット等の衛生材料に用いた場合に特に優れた吸湿流動性、低分離性、消臭性能を有するとともに吸収性能にも優れた吸水性樹脂組成物、吸収体、吸収性物品、および吸水性樹脂組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

吸水性樹脂は、体液（尿や血液など）等を吸収させることを目的として、紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パット等の衛生材料の主要な構成材料として広く利用されている。

【0003】

近年、特に高齢化に伴う大人用の紙おむつの需要増大などにより、吸水性樹脂に対する消臭性能の付与、特に硫化水素やメルカプタン類などのイオウ系化合物に由来する悪臭を除去できる消臭性能の要求が高まっている。

【0004】

吸水性樹脂に消臭性能を付与するため、これまでに吸水性樹脂と各種の消臭剤や抗菌剤との組み合わせが提案されている。例えば、吸水性樹脂とツバキ科植物の葉抽出物とからなる吸水性樹脂組成物（例えば、特許文献1参照）、針葉樹木抽出エキスと特定の性能を有する吸水性樹脂とを含む吸水性樹脂組成物（例えば、特許文献2参照）、吸水性樹脂の内部にゼオライト粒子が分散された消臭性樹脂組成物（例えば、特許文献3参照）、吸水性樹脂と、チタンまたはジルコニウムから選ばれる1種以上と亜鉛、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、珪素から選ばれる少なくとも1種以上からなる金属含水酸化物からなる吸水性樹脂組成物（例えば、特許文献4参照）、吸水性樹脂とシュウ酸塩化合物と複合ケイ酸塩化合物からなる吸水性樹脂組成物（例えば、特許文献5参照）、吸水性樹脂とタンニン酸塩と複合ケイ酸塩化合物からなる吸水性樹脂組成物（例えば、特許文献6参照）、吸水性樹脂とグリシン型両イオン性界面活性剤と複合ケイ酸塩化合物からなる吸水性樹脂組成物（例えば、特許文献7参照）、吸水性樹脂と硫黄含有還元剤と複合ケイ酸塩化合物からなる吸水性樹脂組成物（例えば、特許文献8参照）などが知られている。

【0005】

吸水性樹脂を用いた吸収性物品に消臭性能を付与する検討もなされており、例えば、製茶及び吸水性樹脂を含んでなる吸収性物品（例えば、特許文献9参照）、吸水性樹脂に塩化ベンザルコニウムおよび／またはグルコン酸クロルヘキシジンを含む樹脂を含む使い捨ておむつ（例えば、特許文献10参照）、吸水性樹脂とアルミノケイ酸亜鉛を組み合わせ用いた衛生用品（例えば、特許文献11）などが知られている。

【0006】

さらに、吸水性樹脂に消臭性能と粉体ハンドリング性を同時に付与する検討もなされており、吸水性樹脂と、アンモニア産生菌に対して抗菌機能を有する化合物、アンモニアに対して中和能、または中和能および吸着能を有する薬剤からなる吸水剤（例えば、特許文献12参照）などが知られている。すなわち、上記した吸水性樹脂への消臭性能や抗菌性の付与以外に、吸水性樹脂にはその吸湿時に粉末として流動性を失いブロックするという問題を抱え、吸湿流動性の改善（アンチ・ケーキング向上）が大きな課題であり、そのために、各種の添加剤を添加する技術も特許文献12など知られている。

また、消臭性能や吸湿流動性の改善のために、吸水性樹脂に添加剤を含む吸水性樹脂組成物において、添加剤が粉体である場合、分離や脱落が問題となることがあり、発塵を引き起こす上に、添加剤として十分な性能を発揮できない原因となっていた。

【0007】

しかしながら、従来報告されている上記の方法における消臭性能は十分なものではなく、実使用において発揮させる消臭性能としては満足できるレベルには到達していなかった。

【0008】

また、高い消臭性能を発揮させるために吸収性能を犠牲にしたのでは、体液（尿や血液など）等を吸収させるという吸水性樹脂本来の目的が達成できない。したがって、高い消臭性能を発揮させるとともに吸収性能をも十分に満足できるレベルとすることが重要である。

【0009】

【特許文献1】特開昭60-158861号公報

【0010】

【特許文献2】特開平11-241030号公報

【特許文献3】特開平8-176338号公報

【特許文献4】特開平10-147724号公報

【特許文献5】特開平10-298442号公報

【特許文献6】特開平11-116829号公報

【特許文献7】特開平11-49971号公報

【特許文献8】特開平11-148023号公報

【特許文献9】特開平2-41155号公報

【特許文献10】特開昭63-135501号公報

【特許文献11】特開昭64-5546号公報

【特許文献12】国際公開第00/01479号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

したがって、本発明が解決しようとする課題は、吸水性樹脂に添加剤を含む吸水性樹脂組成物において、添加剤の吸水性樹脂からの脱落（分離）が少なく（低分離率）、かつ優れた吸湿流動性（吸水性樹脂または吸水性樹脂組成物が吸湿した後の粉体の流動性）を示し、さらに、優れた消臭性能、特に硫化水素やメルカプタン類などのイオウ系化合物に由来する悪臭を十分に除去できる消臭性能を有するとともに吸収性能にも優れた吸水性樹脂組成物、吸収体、吸収性物品、および吸水性樹脂組成物の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討を行った。その結果、まず、吸水性樹脂と亜鉛との組み合わせが消臭性能の発現に有効であることに着目した。そして、消臭性能が向上するとともに優れた吸収性能、優れた吸湿流動性をも発現できる条件を詳細に検討した結果、特定の製法で得られた亜鉛と珪素、または、亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物（B）を吸水性樹脂と組み合わせること、吸水性樹脂として架橋構造を有する吸水性樹脂であって特定の吸収性能を有するものを用いることによって、消臭性能を有するとともに吸収性能にも優れた吸水性樹脂組成物が得られ、上記課題が解決できることに想到した。

【0013】

すなわち、本発明にかかる吸水性樹脂組成物は、酸基および／またはその塩と架橋構造を有する吸水性樹脂（A）を主成分とし、（b1）亜鉛と珪素、または（b2）亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物（B）を含む吸水性樹脂組成物であって、前記複合含水酸化物（B）中は、金属成分として亜鉛を主成分とし、亜鉛の含有量と、珪素またはアルミニウムの含有量の質量比が50/50～99/1であり、かつ前記吸水性樹脂組成物の0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する1.9kPaでの加圧下吸収倍率（60分値）が20g/g以上であることを特徴とする。

【0014】

本発明にかかる吸収体は、本発明の吸水性樹脂組成物と親水性繊維とを含む。

【0015】

本発明にかかる別の吸収体は、酸基および／またはその塩と架橋構造を有する吸水性樹脂(A)を主成分とし、(b1)亜鉛と珪素、または(b2)亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)と、親水性繊維とを含む吸収体であって、前記複合含水酸化物(B)中は、金属成分として亜鉛を主成分とし、亜鉛の含有量と、珪素またはアルミニウムの含有量の質量比が50/50~99/1であり、かつ前記吸水性樹脂の0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する1.9kPaでの加圧下吸収倍率が20g/g以上であることを特徴とする。

【0016】

本発明にかかる吸収性物品は、本発明の吸収体、液透過性を有する表面シート、液不透性を有する背面シートを備える。

本発明にかかる吸水性樹脂組成物の製造方法は、酸基および／またはその塩と架橋構造を有する吸水性樹脂(A)を主成分とし、(b1)亜鉛と珪素、または(b2)亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)を含む吸水性樹脂組成物の製造方法であって、酸基含有不飽和単量体を主成分とする単量体成分を重合して吸水性樹脂を得る重合工程と、亜鉛と珪素、または、亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)を添加する工程とを含み、前記重合工程を経て得られた吸水性樹脂組成物の0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する1.9kPaでの加圧下吸収倍率(60分値)が20g/g以上であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、硫化水素、アンモニア、消臭テスト、分離率、ブロッキング率において、優れた消臭性能、特に硫化水素やメルカプタン類などの硫黄系化合物に由来する悪臭を十分に除去できる消臭性能を有するとともに、吸水性樹脂からの分離低減、吸湿流動性、吸収性能にも優れた吸水性樹脂組成物、吸収体、吸収性物品、および吸水性樹脂組成物の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

(1) 吸水性樹脂(A)

本発明において用いることができる吸水性樹脂(A)とは、ヒドロゲルを形成しうる水膨潤性水不溶性の架橋重合体のことである。水膨潤性とは、イオン交換水中において必須に自重の5倍以上、好ましくは、50倍から1000倍という多量の水を吸収することを用いる。水不溶性とは、吸水性樹脂中(A)の未架橋の水可溶性成分(水溶性高分子)が好ましくは50質量%以下、より好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下、特に好ましくは15質量%以下、最も好ましくは10質量%以下のことをいう。なお、この水可溶性成分の測定方法は、EUROPEAN DISPOSABLES AND NONWOVENS ASSOCIATIONのEDANA RECOMMENDED TEST METHODS 470, 1-99 EXTRACTABLESに記載されている。

【0019】

なお、本発明の説明において吸水性樹脂基準の含有割合を述べる場合は、吸水性樹脂の固形分(吸水性樹脂1gを用い、例えば、180℃で3時間乾燥させて、含水率を10質量%以下とした場合の質量)を基準としたものである。

【0020】

本発明では吸水性樹脂(A)として、消臭性能および吸収性能の面から、酸基および／またはその塩と架橋構造を有する吸水性樹脂が必須に用いられる。

【0021】

本発明において用いることができる吸水性樹脂(A)としては、ポリアクリル酸部分中

和物重合体、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、カルボキシ基含有架橋ポリビニルアルコール変性物、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等の1種または2種以上を挙げることができるが、好ましくは、アクリル酸および/またはその塩（中和物）を主成分とする単量体成分を重合・架橋することにより得られるポリアクリル酸部分中和物重合体が用いられる。

【0022】

本発明において用いることができる吸水性樹脂（A）は、酸基および/またはその塩を有し、好ましくは、酸基含有不飽和単量体を主成分とする単量体成分を重合して得られる。なお、酸基含有不飽和単量体としては、重合後に加水分解を行うことによって酸基となる単量体（例えば、アクリロニトリルなど）も含まれるが、好ましくは、重合時に酸基を含有する酸基含有不飽和単量体である。

【0023】

本発明においては、単量体成分としてアクリル酸および/またはその塩を主成分とすることが好ましい。

【0024】

単量体成分としてアクリル酸および/またはその塩を主成分とする場合、その他の単量体を併用してもよい。併用できる単量体としては、併用によっても本発明の効果を発揮できるものであれば特に限定されないが、例えば、メタクリル酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アクリロキシアリカンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルアセトアミド、（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、イソブチレン、ラウリル（メタ）アクリレート等の水溶性または疎水性不飽和単量体が挙げられる。

【0025】

本発明においてアクリル酸および/またはその塩以外の単量体を用いる場合には、そのアクリル酸および/またはその塩以外の単量体は、主成分として用いるアクリル酸および/またはその塩の合計量に対して、好ましくは30モル%以下、より好ましくは10モル%以下の割合である。このような割合で用いることにより、得られる吸水性樹脂の吸収性能がより一層向上すると共に、吸水性樹脂をより一層安価に得ることができる。また、本発明の効果を十分に発揮することができる。

【0026】

本発明において用いることができる吸水性樹脂（A）は架橋構造を有する。かかる架橋構造は、架橋剤を使用しない自己架橋型のものであってもよいが、一分子中に2個以上の重合性不飽和基や2個以上の反応性基を有する架橋剤（吸水性樹脂の内部架橋剤）を共重合または反応させて得られた架橋構造がさらに好ましい。

【0027】

内部架橋剤の具体例としては、例えば、N, N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアリカン、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタ

エリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0028】

内部架橋剤は、単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。また、内部架橋剤は、反応系に一括添加してもよく、分割添加してもよい。内部架橋剤を使用する場合には、本発明の効果を十分に発揮させるために、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を重合時に用いることが好ましい。

【0029】

これら内部架橋剤の使用量は、前記単量体成分（架橋剤を除く）に対して、好ましくは0.001～2モル%、より好ましくは0.005～0.5モル%、さらに好ましくは0.01～0.2モル%、特に好ましくは0.03～0.15モル%である。内部架橋剤の使用量が0.001モル%よりも少ない場合、あるいは、2モル%よりも多い場合には、得られる吸水性樹脂が十分な吸収特性を発揮できないおそれがあるとともに、本発明の効果が十分に発揮できないおそれもあるので好ましくない。

【0030】

内部架橋剤を用いて架橋構造を重合体内部に導入する場合には、内部架橋剤を、単量体成分の重合前あるいは重合途中、あるいは重合後、または中和後に反応系に添加するようにすればよい。

【0031】

本発明に用いることができる吸水性樹脂（A）を得るために単量体成分を重合する方法としては、特に限定されず、例えば、水溶液重合、逆相懸濁重合、バルク重合、沈殿重合などが挙げられるが、性能面、重合の制御の容易さ、膨潤ゲルの吸収特性の観点などから、単量体成分を水溶液とすることによる水溶液重合や逆相懸濁重合を行うことが好ましい。

【0032】

単量体成分を水溶液とする場合の該水溶液（以下、単量体水溶液と称することがある）中の単量体成分の濃度は、水溶液の温度や単量体成分の種類によって決まり、特に限定されるものではないが、10～70質量%の範囲内が好ましく、20～60質量%の範囲内がさらに好ましい。また、上記水溶液重合を行う際には、水以外の溶媒を必要に応じて併用してもよく、併用して用いられる溶媒の種類は、特に限定されるものではない。

【0033】

逆相懸濁重合とは、単量体水溶液を疎水性有機溶媒に懸濁させる重合法であり、例えば、米国特許4093776号、同4367323号、同4446261号、同4683274号、同5244735号などの米国特許に記載されている。水溶液重合とは分散溶媒を用いずに単量体水溶液を重合する方法であり、例えば、米国特許4625001号、同4873299号、同4286082号、同4973632号、同4985518号、同5124416号、同5250640号、同5264495号、同5145906号、同5380808号などの米国特許や、欧州特許0811636号、同0955086号、同0922717号などの欧州特許に記載されている。これら重合法に例示の単量体成分や開始剤などを本発明に適用することもできる。

【0034】

上記の重合を開始させる際には、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、 α -ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩等のラジカル重合開始剤や、2-ヒドロキシー-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等の光重合開始剤を用いることができる。これら重合開始剤の使用量は、得られる吸水性樹脂の物性面などを考えると、0.001～2モル%（対全単量体成分）が好ましく、より好ましくは0.01～0.1モル%（対全単量体成分）である。

【0035】

重合を行うことにより、通常、含水ゲル状架橋重合体を得られる。この含水ゲル状架橋

重合体を必要に応じて乾燥し、乾燥の前および／または後で好ましくは粉碎し、吸水性樹脂とする。

【0036】

乾燥は、好ましくは60℃～250℃の温度範囲、より好ましくは100℃～220℃の温度範囲、さらに好ましくは120℃～200℃の温度範囲で行われる。乾燥時間は、重合体の表面積、含水率、乾燥機の種類などに依存し、目的とする含水率になるよう選択される。

【0037】

本発明に用いることのできる吸水性樹脂(A)の含水率(吸水性樹脂中に含まれる水分量で規定され、吸水性樹脂1gを用い、180℃で3時間の乾燥減量で測定)は特に限定されないが、本発明の効果を十分に発揮させるためには室温でも流動性を示す粉末であることが好ましく、含水率として好ましくは0.2～30質量%、より好ましくは0.3～15質量%、さらに好ましくは0.5～10質量%の粉末状態である。

【0038】

なお、吸水性樹脂の含水率をゼロにすることは困難であるため、少量の水(例えば、0.5～10質量%)を吸水性樹脂に含み粉末として扱える場合、この少量の水を含んだ吸水性樹脂をも本明細書では吸水性樹脂(A)と称する。また、市販の吸水性樹脂(吸水性樹脂組成物)やオムツ中の吸水性樹脂(吸水性樹脂組成物)の場合、例えば乾燥することで、含水率を10質量%以下、好ましくは5±2質量%に調整して、本明細書において規定される物性を測定すればよい。含水率を調整するための乾燥条件としては、吸水性樹脂(吸水性樹脂組成物)の分解や変性が生じない条件ならば特に限定されないが、好ましくは減圧乾燥が良い。

【0039】

本発明で用いることのできる吸水性樹脂(A)の粒子形状は、特に限定されず、例えば、球状、破碎状、不定形状などが挙げられるが、粉碎工程を経て得られた不定形破碎状のものが好ましく使用できる。さらに、その嵩比重(JIS K-3362で規定)は、本発明の効果を十分に発揮させるためには、好ましくは0.40～0.80g/mlの範囲内、より好ましくは0.50～0.75g/mlの範囲内、さらに好ましくは0.60～0.73g/mlの範囲内である。

【0040】

本発明で用いることのできる吸水性樹脂(A)は、さらに、表面架橋(二次架橋)されたものが好ましい。

【0041】

表面架橋を行うための架橋剤(表面架橋剤)としては、種々のものがあり、特に限定されないが、得られる吸水性樹脂の物性向上などの観点から、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価アミン化合物またはそのハロエポキシ化合物との縮合物、オキサゾリン化合物、モノ、ジ、またはポリオキサゾリジノン化合物、多価金属塩、アルキレンカーボネート化合物などが好ましい。

【0042】

本発明で用いることのできる表面架橋剤としては、特に限定されないが、例えば、米国特許6228930号、同6071976号、同6254990号などに例示されている表面架橋剤を用いることができる。例えば、モノ、ジ、トリ、テトラまたはポリエチレングリコール、モノプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2,3,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1,4-ジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサジメタノールなどの多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテルやグリシドールなどのエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンジアミン、ポリアミドポリアミン等の多価アミン化合物；エビ

クロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；上記多価アミン化合物と上記ハロエポキシ化合物との縮合物；2-オキサゾリジノンなどのオキサゾリジノン化合物；エチレンカーボネートなどのアルキレンカーボネート化合物等が挙げられ、これらの1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。本発明の効果を十分に発揮するためには、これらの表面架橋剤の中で多価アルコールを必須に用いることが好ましい。多価アルコールとしては、炭素数2~10のものが好ましく、炭素数3~8のものがより好ましい。

【0043】

表面架橋剤の使用量は、用いる化合物やそれらの組み合わせ等にもよるが、吸水性樹脂(A)に対して、0.001~10質量%の範囲内が好ましく、0.01~5質量%の範囲内がより好ましい。

【0044】

本発明において表面架橋を行う場合には、水を用いることが好ましい。この際、使用される水の量は、使用する吸水性樹脂(A)の含水率にもよるが、吸水性樹脂(A)に対して0.5~20質量%の範囲内が好ましく、より好ましくは0.5~10質量%の範囲内である。また、水以外に親水性有機溶媒を用いてもよい。親水性有機溶媒を用いる場合、その使用量は、吸水性樹脂(A)に対して0~10質量%の範囲内が好ましく、より好ましくは0~5質量%の範囲内、さらに好ましくは0~3質量%の範囲内である。

【0045】

本発明において表面架橋を行う場合には、水及び/または親水性有機溶媒と表面架橋剤とを予め混合した後、次いで、その水溶液を吸水性樹脂に噴霧あるいは滴下混合する方法が好ましく、噴霧する方法がより好ましい。噴霧される液滴の大きさは、平均粒子径で0.1~300 μ mの範囲内が好ましく、0.1~200 μ mの範囲がより好ましい。水及び/または親水性有機溶媒と表面架橋剤とを混合する場合には、本発明の効果を妨げない範囲で、水不溶性微粒子粉体や界面活性剤を共存させてもよい。

【0046】

表面架橋剤を混合後の吸水性樹脂は加熱処理されることが好ましい。加熱温度(熱媒温度または材料温度)は、好ましくは100~250℃の範囲内、より好ましくは150~250℃の範囲内であり、加熱時間は、1分~2時間の範囲内が好ましい。加熱温度と加熱時間の組み合わせの好適例としては、180℃で0.1~1.5時間、200℃で0.1~1時間である。

【0047】

以上のようにして、好ましくは表面架橋処理を行って得られた吸水性樹脂は、本発明の効果を十分に発揮するために特定の粒度に調整されることが好ましい。粒度の調整は、表面処理前であっても、表面処理後であっても構わない。本発明に使用する吸水性樹脂は、酸基(例えば、カルボキシル基)および/またはその塩を有しているため、例えば、アンモニアなどの塩基性悪臭物質を有効に中和することができる。吸水性樹脂の表面積は、粒子径が細かいものほど大きく、表面積が大きいほど塩基性悪臭物質を中和するには有利であると思われるが、実際の使用(例えば、紙おむつなどの尿のゲル化剤)における本発明の効果は、特定の粒度を有したもののほうが優れることが判った。

【0048】

特定の粒度に調整することによる前記効果の発現の機構については明らかでないが、例えば、吸水性樹脂のゲル状態が影響していると考えられる。粒子径が細かすぎる場合、吸水速度が速すぎるためにゲルブロックをおこし、使用した吸水性樹脂もしくはそれを含む吸水性樹脂組成物に悪臭成分を含んだ液体が到達しにくいことが考えられ、また、粒子径が大きすぎる場合、吸水速度が遅いため、悪臭成分を含んだ液体から悪臭成分が揮発してしまうことが考えられる。

【0049】

かかる粒度としては、好ましくは、850 μ m未満で150 μ m以上の粒子が全体の90質量%以上で且つ300 μ m以上の粒子が全体の60質量%以上であり、より好ましく

は、 $850\mu\text{m}$ 未満で $150\mu\text{m}$ 以上の粒子が全体の95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上である。また、 $300\mu\text{m}$ 以上の粒子がより好ましくは65質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、特に好ましくは75質量%以上とされる。

【0050】

本発明で用いることができる吸水性樹脂(A)の質量平均粒子径は、好ましくは $200\sim 700\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $300\sim 600\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $400\sim 500\mu\text{m}$ である。上記の質量平均粒子径は後述の吸水性樹脂組成物にも適用され、吸水性樹脂(A)のない吸水性樹脂組成物の質量平均粒子径は必要により造粒などで調整してもよい。

【0051】

本発明で用いることができる吸水性樹脂(A)は、0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下吸収倍率が 26 g/g 以上であることが好ましく、より好ましくは 28 g/g 以上、さらに好ましくは 30 g/g 以上、特に好ましくは 32 g/g 以上である。0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下吸収倍率が 26 g/g よりも小さいと、本発明の効果が十分に発揮できないおそれがある。

【0052】

本発明で用いることができる吸水性樹脂(A)は、0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する 1.9 kPa での加圧下吸収倍率が 20 g/g 以上であることが好ましく、より好ましくは 22 g/g 以上、さらに好ましくは 24 g/g 以上、特に好ましくは 26 g/g 以上である。0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する 1.9 kPa での加圧下吸収倍率が 20 g/g よりも小さいと、本発明の効果が十分に発揮できないおそれがある。

【0053】

本発明の効果を最大限に発揮させるためには、0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下吸収倍率が 26 g/g 以上で、かつ、0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する 1.9 kPa での加圧下吸収倍率が 26 g/g 以上である特定性能の吸水性樹脂を用いることが特に好ましい。

【0054】

(2) 複合含水酸化物(B)

本発明において用いることができる複合含水酸化物(B)は、金属成分として亜鉛を主成分(全金属成分の質量中)とし、(b1)亜鉛と珪素、または(b2)亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)である。かかる金属成分中で主成分とされる亜鉛元素の割合は、全金属元素成分中で通常(必須に/好ましくは)50質量%~99.9質量%、好ましくは60~95質量%、さらに好ましくは70~95質量%の範囲である。本発明において、「含水酸化物」とは、水和酸化物ともいい、いわゆる水酸化物を含んだ、金属酸化物の水和物をいう。本発明において使用される複合含水酸化物(B)は、上記(b1)亜鉛と珪素をそれぞれZn、Siと示した場合、 $-\text{Zn}-\text{O}-\text{Si}-$ の結合を少なくとも一部に有する含水酸化物であり、Znの含水酸化物とSiの含水酸化物との単独混合物とは異なる。本発明において使用される複合含水酸化物(B)は、上記(b2)亜鉛とアルミニウムをそれぞれZn、Alと示した場合、 $-\text{Zn}-\text{O}-\text{Al}-$ の結合を少なくとも一部に有する含水酸化物であり、Znの含水酸化物とAlの含水酸化物との単独混合物とは異なる。すなわち、本発明において用いることができる複合含水酸化物(B)には、(b1)亜鉛と珪素、または(b2)亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)が必須であり、例えば、ゼオライト、酸化亜鉛と二酸化珪素の単純混合物、酸化亜鉛と酸化アルミニウムの単純混合物などは本発明の複合含水酸化物(B)には含まれず、このような化合物は亜鉛の含有割合が低く、また吸水性樹脂の表面からの脱落(後述する分離率の値が高くなる)が起きることや、金属成分の亜鉛と珪素、または亜鉛とアルミニウムが近接に存在していないことなどから、本発明の効果を発揮できない。

【0055】

本発明における(b1)亜鉛と珪素、または(b2)亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)が吸水性樹脂の表面に存在する場合、吸水性樹脂が水性液体を吸収してゲ

ル化しても、吸水性樹脂表面から分離（脱落）することはない。これは、本発明における（b1）亜鉛と珪素、または（b2）亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物は、金属成分において亜鉛の含有質量比が高いためと考えられ、例えば後述する比較例に例示されるような、チタンとアルミニウム、またはチタンと珪素を含む複合含水酸化物などの場合は、吸水性樹脂が水性液体を吸収してゲル化した際に、吸水性樹脂表面から分離（脱落）する。オムツ等の実施用において、消臭効果を高めるためには、吸水性樹脂表面からの分離（脱落）が少ない方が好ましい。

【0056】

さらに、本発明における（b1）亜鉛と珪素、または（b2）亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物（B）は、各金属元素の酸化物の単純混合物を用いた場合よりも効果が高い。本発明の複合含水酸化物中の亜鉛と珪素、または亜鉛とアルミニウムの異なった金属が互いに近接して存在することにより、各金属元素の酸化物における単純混合物の場合に比べて、膨潤ゲルからの分離が低減され、消臭効果がより増大すると考えられる。また、吸水性樹脂と複合含水酸化物を粉体同士混合し、本発明の吸水性樹脂組成物を得る際も、吸水性樹脂表面に複合含水酸化物が均一に付着でき、単純混合物に見られるような分離が著しく抑えられる。

【0057】

本発明において用いることが出来る複合含水酸化物（B）は、（b1）亜鉛と珪素、または（b2）亜鉛とアルミニウムを、後述する本発明の質量比で含んでいれば、その他の金属成分を含んでいても良い。しかしながら、効果のより一層の向上と価格の面から、（b1）亜鉛と珪素の2種類のみ、または、（b2）亜鉛とアルミニウムの2種類のみであることが最も好ましい。金属成分が3種類以上の場合、全金属成分におけるその含有量は、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下である。また、金属成分で亜鉛が必須主成分であれば、珪素やアルミニウムの代わりに、マグネシウム、カルシウム、銀、銅、ニッケル、鉄、マンガン、チタン、バリウム、ジルコニウムを用いることができる可能性も考えられる。

【0058】

上記（b1）亜鉛と珪素を含む複合含水酸化物（B）における亜鉛の含有量と珪素の含有量の質量比は、好ましくは50/50～99/1であり、より好ましくは60/40～99/1、さらに好ましくは65/35～95/5、特に好ましくは70/30～95/5である。上記質量比が上記範囲を外れると、本発明の効果を十分に発揮できない恐れがある。

【0059】

上記（b2）亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物（B）における亜鉛の含有量とアルミニウムの含有量の質量比は、好ましくは50/50～99/1であり、より好ましくは60/40～99/1、さらに好ましくは65/35～95/5、特に好ましくは70/30～95/5である。上記質量比が上記範囲を外れると、本発明の効果を十分に発揮できない恐れがある。

【0060】

本発明における（b1）亜鉛と珪素、または（b2）亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物（B）における金属成分の含有量の質量比は、既知でない場合は、蛍光X線分析や元素分析等の手法により得ることが出来る。

【0061】

本発明における（b1）亜鉛と珪素、または（b2）亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物（B）は、非金属成分としては酸素が主成分（全非金属成分の質量中）として挙げられるが、水素なども含まれ、また微量の不純物成分（反応副生成物等）も含まれることがある。かかる非金属成分中で主成分とされる酸素元素の割合は、全金属元素成分中で通常（必須に/好ましくは）50質量%～99.9質量%、好ましくは60～95質量%、さらに好ましくは70～95質量%の範囲である。

【0062】

上記(b1)亜鉛と珪素、または(b2)亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)の吸水性樹脂(A)100質量部に対する含有量は、好ましくは0.001~5質量部、より好ましくは0.05~4質量部、さらに好ましくは0.1~3質量部である。上記含有量が0.001質量部未満の場合は消臭性能が不十分であり、5質量部を越えた場合は吸水性樹脂本来の吸収性能を低下させるので、上記範囲で用いられることが好ましい。

【0063】

上記(b1)亜鉛と珪素、または(b2)亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)の粒子径は、好ましくは0.001~1000 μ mの範囲内が好ましく、0.01~600 μ mの範囲内がより好ましく、質量平均粒子径は、500 μ m以下が好ましく、300 μ m以下がより好ましい。

【0064】

上記(b1)亜鉛と珪素、または(b2)亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)は、特定の方法により得られるものである。上記(b1)亜鉛と珪素、または(b2)亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)は、液相法、気相法、固相法等、種々の方法によって得ることが出来るが、設備及び製造コストの面から、液相法によって得るのが好ましく、特に共沈法によって得るのが好ましい。一般的に、上記「共沈法」とは、2種又はそれ以上のイオンを同時に沈殿させる手法のことである。本発明においては、上記共沈法により、具体的には、2種またはそれ以上のイオンを含有する混合溶液の、濃度、pH、温度、溶媒等を変化させることによって、2種又はそれ以上のイオンを同時に共沈殿させ、所定の組成の共沈殿物を得、該共沈殿物を分離後、乾燥することによって得る方法のことである。よってそれぞれの金属について、個別に沈殿物を生成させ、該沈殿物を分離後、乾燥することによって得られた粉末を単に混合する方法とは異なる。

【0065】

上記共沈法により上記(b1)亜鉛と珪素、または(b2)亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)を得る方法において、共沈殿を起こさせる方法としては、特に制限されず種々の方法が挙げられ、例えば、上記亜鉛の塩及び上記珪素の塩を含有する混合溶液、または上記亜鉛の塩及び上記アルミニウムの塩を含有する混合溶液に、アンモニア水や尿素を加え、必要に応じて加熱する方法、上記亜鉛の塩及び上記アルミニウムの塩を含有する混合溶液に、アンモニア水や尿素を加え、必要に応じて加熱する方法等が挙げられる。

【0066】

ここでは上記亜鉛の塩、上記珪素の塩、上記アルミニウムの塩の例としては、特に制限されず、例えば上記亜鉛、珪素、アルミニウムそれぞれの、硫酸塩、オキシ硫酸塩、塩化物、オキシ塩化物、硝酸塩、オキシ硝酸塩、カルボン酸塩等が挙げられ、中でも、硫酸塩、オキシ硫酸塩、塩化物、オキシ塩化物が好適に用いられる。

【0067】

また上記沈殿を起こさせる方法としては、上記の塩を原料とするほかに、上記亜鉛のアルコキシドと上記珪素のアルコキシドを含有する混合溶液から、同時加水分解によって共沈殿を起こさせる方法や、上記亜鉛のアルコキシドと上記アルミニウムのアルコキシドを含有する混合溶液から、同時加水分解によって共沈殿を起こさせる方法も好適に用いられる。ここで、上記亜鉛のアルコキシド、上記珪素のアルコキシド、上記アルミニウムのアルコキシドの例としては、特に制限されず、例えば、上記亜鉛、上記珪素、上記アルミニウムの、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等が挙げられる。

【0068】

また上記共沈殿を起こさせる時の沈殿条件は、沈殿速度、共沈殿物の形状等に影響を及ぼすので重要であるが、出発原料、混合溶液の組成、濃度、及び沈殿物質の種類、沈殿を起こさせる方法等によって異なるので、それぞれに応じた沈殿条件が採用される。

【0069】

上記共沈殿により生成した共沈殿物は、場合により、濾過、洗浄した後、乾燥する。こ

の際、乾燥温度は、比較的低温が好ましく、例えば100℃～200℃が好ましい。また該乾燥温度が600℃を超える場合には、消臭性能が低下する恐れがある。

【0070】

(3) 植物成分 (C)

本発明において用いることができる植物成分 (C) は、好ましくはポリフェノール、フラボンおよびその類、カフェインから選ばれる少なくとも1種の化合物を、0を越えて100質量%以下含む植物成分であり、好ましくは、前記化合物が、タンニン、タンニン酸、五倍子、没食子および没食子酸から選ばれる少なくとも一種である。

【0071】

本発明において用いることのできる植物成分 (C) を含んだ植物としては、例えば、ツバキ科の植物ではツバキ、ヒサカキ、モッコクなどが挙げられ、イネ科の植物ではイネ、ササ、竹、トウモロコシ、麦などが挙げられ、アカネ科の植物ではコーヒーなどが挙げられる。

【0072】

本発明において用いることのできる植物成分 (C) の形態としては、植物から抽出したエキス (精油)、植物自体 (植物粉末)、植物加工業や食物加工業における製造工程で副生する植物滓および抽出滓などが挙げられるが、特に限定されない。

【0073】

本発明において用いることのできる植物成分 (C) の使用量は、目的とする消臭機能によっても異なるが、吸水性樹脂 (A) 100質量部に対して、0.001～10質量部の範囲内が好ましく、より好ましくは0.01～5質量部の範囲内である。0.001質量部より少ないと十分な効果が得られず、10質量部以上の場合には、添加量に見合った効果が得られない。

【0074】

本発明において用いることのできる植物成分 (C) は、それ自身が粉末の場合、および/または、植物から抽出した植物成分 (C) を含んだエキス (精油) を担持させた粉体の場合、および/または、植物から抽出した植物成分 (C) を含んだエキス (精油) を上記亜鉛と珪素、または、亜鉛とアルミニウムを含む金属含水酸化物の集合体からなる微粉末 (B) に担持させた粉体の場合、その粒子径は、その90質量%以上が0.001～1000μmの範囲内が好ましく、0.01～600μmの範囲内がより好ましく、質量平均粒子径は、500μm以下が好ましく、300μm以下がより好ましい。質量平均粒子径が500μmより大きい場合には、尿などと接触した場合、植物成分 (C) に含まれる有効成分の作用が不十分となり、安定した消臭性能が付与できないおそれがある。また、吸水性樹脂の質量平均粒子径に対して、植物成分 (C) を含んだ粉末の質量平均粒子径が小さい方が、優れた消臭性能および安定性が付与できるため好ましい。

【0075】

本発明において用いることのできる植物成分 (C) としては、常温で液体および/または水溶液が好ましい。

【0076】

(4) 吸水性樹脂組成物

本発明にかかる吸水性樹脂組成物は、前述の吸水性樹脂 (A) と前述の (b1) 亜鉛と珪素、または (b2) 亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物 (B) とを含む。すなわち、本発明にかかる吸水性樹脂組成物は、酸基および/またはその塩と架橋構造を有する吸水性樹脂 (A) を主成分とし、(b1) 亜鉛と珪素、または (b2) 亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物 (B) を含む。

【0077】

吸水性樹脂組成物中の (b1) 亜鉛と珪素、または (b2) 亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物 (B) 中の亜鉛と珪素の含有量の質量比、または、亜鉛とアルミニウムの含有量の質量比は、好ましくは50/50～99/1であり、より好ましくは60/40～99/1、さらに好ましくは65/35～90/10、特に好ましくは70/30～9

0/10である。亜鉛と珪素、または、亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)において、亜鉛と珪素、または、亜鉛とアルミニウムの含有量の質量比が1/99~49/51の場合は、硫化水素やメルカプタン類などのイオウ系化合物に由来する悪臭を十分に除去できる消臭性能を発揮できない。

【0078】

本発明にかかる吸水性樹脂組成物を製造する方法としては、特に限定されないが、好ましくは、酸基含有不飽和単量体を主成分とする単量体成分を重合して吸水性樹脂(A)を得る重合工程と、(b1)亜鉛と珪素、または(b2)亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)を添加する工程とを含み、前記重合工程を経て得られた吸水性樹脂(A)の0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する1.9kPaでの加圧下吸収倍率が20g/g以上である。

【0079】

本発明において、重合工程を経て得られた吸水性樹脂(A)とは、例えば、重合によって得られた表面架橋されていない吸水性樹脂や、重合後にさらに表面架橋された吸水性樹脂など、重合工程を終えた吸水性樹脂を意味する。

【0080】

酸基含有不飽和単量体を主成分とする単量体成分を重合して吸水性樹脂(A)を得る重合工程については、前述した通りである。

【0081】

重合工程を経て得られた吸水性樹脂(A)は、0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下吸収倍率が26g/g以上であることが好ましく、より好ましくは28g/g以上、さらに好ましくは30g/g以上、特に好ましくは32g/g以上である。0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下吸収倍率が26g/gよりも小さいと、本発明の効果が十分に発揮できないおそれがある。

【0082】

重合工程を経て得られた吸水性樹脂(A)は、0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する1.9kPaでの加圧下吸収倍率が20g/g以上であることが好ましく、より好ましくは24g/g以上、さらに好ましくは26g/g以上、特に好ましくは28g/g以上である。0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する1.9kPaでの加圧下吸収倍率が20g/gよりも小さいと、本発明の効果が十分に発揮できないおそれがある。

【0083】

本発明の効果を最大限に発揮させるためには、重合工程を経て得られた吸水性樹脂(A)は、0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下吸収倍率が26g/g以上で、かつ、0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する1.9kPaでの加圧下吸収倍率が20g/g以上であることが特に好ましい。

【0084】

吸水性樹脂(A)に(b1)亜鉛と珪素、または(b2)亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)を添加する工程においては、本発明の効果をより十分に発揮させるため、重合工程を経て得られた吸水性樹脂(A)に添加することが好ましい。重合工程を経て得られた吸水性樹脂(A)に添加することにより、(b1)亜鉛と珪素、または(b2)亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)が吸水性樹脂(A)の表面により多く存在することになり、本発明の効果がより十分に発揮できる。重合工程を経て得られた吸水性樹脂に添加する形態としては、例えば、重合、乾燥後に添加する形態や、表面架橋処理時に添加する形態や、造粒時に添加する形態などが挙げられるが、特に限定されない。なお、(b1)亜鉛と珪素、または(b2)亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)は、重合後に得られた吸水性樹脂(A)のみならず、重合前の単量体成分や、前記重合中の反応物に添加してもよい。

【0085】

(b1)亜鉛と珪素、または(b2)亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)の添加量は、吸水性樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは0.001~5質量部

、より好ましくは0.05~4質量部、さらに好ましくは0.1~3質量部である。上記含有量が0.001質量部未満の場合は、硫化水素やメルカプタン類などのイオウ系化合物に由来する悪臭を十分に除去できる消臭性能が不十分であり、5質量部を越えた場合は吸水性樹脂本来の吸収性能を低下させるので、上記範囲で用いられることが好ましい。

【0086】

重合工程を経て得られた吸水性樹脂(A)に添加する形態において、例えば、吸水性樹脂に所望の量添加されるように吸水性樹脂に直接混合させる方法(例えば粉体同士を混合する場合は、ドライブレンド法)や、かかる方法によって吸水性樹脂に直接混合したものに、水、水性液や各種有機溶剤などを噴霧若しくは滴下混合させる方法、また添加剤を水性液や各種有機溶剤などに分散させてスラリー状態にして吸水性樹脂に添加する方法などが挙げられる。また、水性液や各種有機溶剤を混合した場合、必要により乾燥してもよい。

【0087】

本発明において、吸水性樹脂と(b1)亜鉛と珪素、または(b2)亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)を混合する場合、必要により用いる水、水蒸気、親水性有機溶媒などの水性液や各種有機溶剤の添加量は、吸水性樹脂(A)の種類や粒度によってその最適量は異なるが、水を用いる場合は、吸水性樹脂(A)に対して、10質量%以下が好ましく、より好ましくは1~5質量%の範囲である。親水性有機溶媒を用いる場合は、吸水性樹脂(A)に対して、10質量%以下が好ましく、より好ましくは0.1~5質量%の範囲である。

【0088】

本発明において吸水性樹脂と(b1)亜鉛と珪素、または(b2)亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)とを混合する場合に使用する装置としては、通常の装置でよく、例えば、円筒型混合機、スクリュウ型混合機、スクリュウ型押出機、高速攪拌型混合機(例えば、タービュライザーなど)、ナウター型混合機、V型混合機、リボン型混合機、双腕型ニーダー、流動式混合機、気流型混合機、回転円盤型混合機、ロールミキサー、転動式混合機、スキ型(鋤型)ショベル羽根式混合機(例えば、レディゲミキサーなど)などを挙げることができ、混合の際の速度は高速、低速を問わない。

【0089】

本発明に係る吸水性樹脂組成物の製造方法においては、さらに、必要に応じて、消臭剤、抗菌剤、香料、発泡剤、顔料、染料、可塑剤、粘着剤、界面活性剤、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類、キレート剤、殺菌剤、ポリエチレングリコールやポリエリレンイミンなどの親水性高分子、パラフィンなどの疎水性高分子、ポリエチレンやポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂、ポリエステル樹脂やユリア樹脂などの熱硬化性樹脂等を、吸水性樹脂に対して、好ましくは0~30質量%、より好ましくは0~20質量%、さらに好ましくは0~10質量%添加する等、種々の機能を付与する工程を含んでもよい。

【0090】

本発明にかかる吸水性樹脂組成物中の吸水性樹脂の含有量は特に限定されないが、本発明の効果を十分に発揮させるため、好ましくは、70~99質量%の範囲、より好ましくは80~99質量%の範囲、特に好ましくは90~99質量%の範囲である。

【0091】

本発明にかかる吸水性樹脂組成物は、0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下吸収倍率が26g/g以上であることが好ましく、より好ましくは28g/g以上、さらに好ましくは30g/g以上、特に好ましくは32g/g以上である。0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下吸収倍率が26g/gよりも小さいと、本発明の効果が十分に発揮できないおそれがある。

【0092】

本発明にかかる吸水性樹脂組成物は、0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する1.9kPaでの加圧下吸収倍率が20g/g以上であることが好ましく、より好ましくは24g/g以上、さらに好ましくは26g/g以上、特に好ましくは28g/g以上であ

る。0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する1.9kPaでの加圧下吸収倍率が20g/gよりも小さいと、本発明の効果が十分に発揮できないおそれがある。

【0093】

本発明の効果を最大限に発揮させるためには、本発明にかかる吸水性樹脂組成物の0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下吸収倍率が26g/g以上で、かつ、0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対する1.9kPaでの加圧下吸収倍率が20g/g以上であることが特に好ましい。本発明にかかる吸水性樹脂組成物がこのような特定の優れた吸収性能を有することによって、本発明の効果の一つである消臭性能がより十分に発揮できるようになる。

【0094】

本発明にかかる吸水性樹脂組成物の形状は、特に限定されず、例えば、球状、球の凝集体、不定形破砕状の粉末（粒子）などが挙げられるが、繊維への固定性の高さなどから不定形破砕状の粉末（粒子）が好ましく使用できる。さらに、その嵩比重（JIS K-3362で規定）は、本発明の効果を十分に発揮させるためには、好ましくは0.40~0.80g/mlの範囲内、より好ましくは0.50~0.75g/mlの範囲内、さらに好ましくは0.60~0.73g/mlの範囲内である。

【0095】

本発明にかかる吸水性樹脂組成物の含水率（吸水性樹脂組成物中に含まれる水分量で規定され、吸水性樹脂1gを用い、180℃で3時間の乾燥減量で測定）は特に限定されないが、本発明の効果を十分に発揮させるためには室温でも流動性を示す粉末であることが好ましく、含水率として好ましくは0.2~30質量%、より好ましくは0.3~15質量%、さらに好ましくは0.5~10質量%の粉末状態である。

【0096】

本発明にかかる吸水性樹脂組成物の水可溶分量は、特に限定されないが、本発明の効果を十分に発揮させるためには、好ましくは50質量%以下、より好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下、特に好ましくは15質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。

【0097】

本発明にかかる吸水性樹脂組成物の着色状態は、YI値（Yellow Index：欧州特許942014号および同1108745号参照）として、好ましくは0~15、より好ましくは0~13、さらに好ましくは0~10、最も好ましくは0~5であり、さらに、吸水性樹脂組成物中の残存モノマー量は、好ましくは1000ppm以下、より好ましくは500ppm以下である。

【0098】

本発明にかかる吸水性樹脂組成物の粒度としては、好ましくは、850μm未満で150μm以上の粒子が全体の90質量%以上でかつ300μm以上の粒子が全体の60質量%以上であり、より好ましくは、850μm未満で150μm以上の粒子が全体の95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上である。また、300μm以上の粒子がより好ましくは65質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、特に好ましくは75質量%以上とされる。

【0099】

300μm以上の粒子が60質量%より少ない場合、本発明の消臭効果の達成が困難となるおそれがある。粒子径を大きくすると被表面面積が減少するにも拘らず、驚くべきことに、吸水性樹脂組成物の粒子径を大きくその比表面積を減少させるほど消臭効果が向上するのである。

【0100】

本発明にかかる吸水性樹脂組成物の質量平均粒子径は、好ましくは200~700μm、さらに好ましくは300~600μm、特に好ましくは400~500μmである。吸水性樹脂組成物の質量平均粒子径は必要により造粒などで調整してもよい。

【0101】

本発明にかかる吸水性樹脂組成物は、優れた消臭性能を有するため、湿式硫化水素残存量の3時間後の値が、好ましくは5ppm以下であり、より好ましくは3ppm以下であり、さらに好ましくは2ppm以下であり、特に好ましくは1ppm以下である。さらに、湿式硫化水素残存量の1時間後の値が、好ましくは7ppm以下であり、より好ましくは5ppm以下であり、特に好ましくは3ppm以下である。さらに、湿式硫化水素残存量の30分後の値が、好ましくは9ppm以下であり、より好ましくは7ppm以下であり、特に好ましくは5ppm以下である。

【0102】

本発明にかかる吸水性樹脂組成物は、優れた消臭性能を有するため、湿式アンモニア残存量の60分後の値が、好ましくは50ppm以下であり、より好ましくは40ppm以下であり、特に好ましくは30ppmである。さらに、湿式アンモニア残存量の30分後の値が、好ましくは100ppm以下であり、より好ましくは80ppm以下であり、特に好ましくは60ppm以下である。さらに、湿式アンモニア残存量の10分後の値が、好ましくは300ppm以下であり、より好ましくは250ppm以下であり、特に好ましくは220ppm以下である。

本発明にかかる吸水性樹脂組成物は、(b1)亜鉛と珪素、または(b2)亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)の分離率(詳細は実施例参照)の低さのため、消臭性能を有効に発揮できる。亜鉛と珪素、または、亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)の分離率は、好ましくは20%以下であり、より好ましくは15%以下であり、さらに好ましくは10%以下であり、特に好ましくは5%以下である。亜鉛と珪素、または、亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)の分離率が20%より大きい場合は、吸水性樹脂組成物が、尿などの吸収液を吸収して膨潤する際に、吸水性樹脂と亜鉛と珪素、または、亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)とが分離し、亜鉛と珪素、または、亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)のもつ消臭効果を有効に発揮できない。

【0103】

本発明にかかる吸水性樹脂組成物は、後述の実施例に記載する吸湿ブロッキング率が低いため、粉体取り扱い性に優れたものである。吸湿ブロッキング率は、好ましくは30質量%以下であり、より好ましくは20質量%以下であり、さらに好ましくは10質量%以下であり、特に好ましくは5質量%以下である。吸湿ブロッキング率が30質量%より大きい場合は、例えばオムツなどを製造する場合、粉体の流動性が悪くなるためオムツの製造が困難になるなどの弊害がある。

【0104】

(5) 吸収体

本発明にかかる吸水性樹脂組成物は、吸水性樹脂(A)を主成分とし、その形状は通常、粉末である。かかる粉末状の吸水性樹脂組成物を任意の他の吸収材料とともに成形することで吸収体を得られる。吸収体の形状は特に限定されないが、好ましくは、シート状、筒状、フィルム状、繊維状に加工され、特に好ましくはシート状(別称ウェップ状)に加工されることで吸収体とされる。また、吸水性樹脂組成物がシート状で得られる場合、そのまま吸収体としても良い。

【0105】

本発明にかかる吸収体は、本発明の効果を発揮するために、酸基および/またはその塩と架橋構造を有する吸水性樹脂(A)を主成分とし、(b1)亜鉛と珪素、または(b2)亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物(B)、および親水性繊維を含んでなる吸収体である。

【0106】

本発明で用いることができる親水性繊維は、特に限定されないが、例えば、粉碎された木材パルプ、その他、コットンリントーや架橋セルロース繊維、レーヨン、綿、羊毛、アセテート、ビニロン等を例示でき、好ましくはそれらをエアレイドしたものである。

【0107】

かかる吸収体は、前述した本発明にかかる吸水性樹脂組成物と親水性繊維を用いて製造される、本発明にかかる吸水性樹脂組成物と親水性繊維とを含む吸収体でもよいし、酸基および／またはその塩と架橋構造を有する吸水性樹脂 (A)、(b1) 亜鉛と珪素、または (b2) 亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物 (B)、および親水性繊維を用いて製造される、酸基および／またはその塩と架橋構造を有する吸水性樹脂 (A) を主成分とし、(b1) 亜鉛と珪素、または (b2) 亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物 (B)、および親水性繊維を含んでなる吸収体でもよい。

【0108】

本発明にかかる吸収体が吸水性樹脂組成物と親水性繊維とを含む吸収体である場合、吸水性樹脂組成物と親水性繊維との合計質量に対する吸水性樹脂組成物の含有量 (コア濃度) が 20～100% 質量% の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは 25～90 質量% の範囲、より好ましくは 30～80 質量% の範囲である。コア濃度が 20 質量% 未満の場合は、吸水性樹脂組成物の使用量が少なく、例えば、オムツ全体への消臭性能の付与が十分に行われない場合があり、好ましくない。

【0109】

本発明にかかる吸収体を吸水性樹脂組成物と親水性繊維とから製造する場合、その製造方法は特に限定されないが、例えば、吸水性樹脂組成物と親水性繊維とを、上述のコア濃度となる割合でミキサー等の混合機を用いて乾式混合し、得られた混合物を例えば空気抄造などによってウェブ状に成形した後、必要により圧縮成形して製造する方法が挙げられる。かかる吸収体は、密度 0.001～0.50 g/cc、坪量 0.01～0.20 g/cm² の範囲に圧縮成形されることが好ましい。

【0110】

本発明にかかる吸収体が、酸基および／またはその塩と架橋構造を有する吸水性樹脂 (A) または吸水性樹脂組成物、(b1) 亜鉛と珪素、または (b2) 亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物 (B)、および親水性繊維を用いて製造される場合、かかる吸収体は、前記吸水性樹脂 (A) の 0.90 質量% 塩化ナトリウム水溶液に対する 1.9 kPa での加圧下吸収倍率が 20 g/g 以上であり、(b1) 亜鉛と珪素、または (b2) 亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物 (B) は、亜鉛と珪素、または、亜鉛とアルミニウムの含有量の質量比が 50/50 から 99/1 の範囲で含まれる。吸水性樹脂の 0.90 質量% 塩化ナトリウム水溶液に対する 1.9 kPa での加圧下吸収倍率 (60 分値)、(b1) 亜鉛と珪素、または (b2) 亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物 (B) 中の亜鉛と珪素、または亜鉛とアルミニウムの含有量の質量比が上記範囲を外れると、吸収体として本発明の効果が十分に発揮できないおそれがある。

【0111】

本発明にかかる吸収体が、酸基および／またはその塩と架橋構造を有する吸水性樹脂 (A)、(b1) 亜鉛と珪素、または (b2) 亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物 (B)、および親水性繊維を用いて製造される場合、その製造方法は特に限定されないが、例えば、吸水性樹脂と (b1) 亜鉛と珪素、または (b2) 亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物 (B) と親水性繊維とを、上述のコア濃度となる割合でミキサー等の混合機を用いて乾式混合する方法や、かかる方法によって乾式混合したものに、水、水性液や、各種有機溶剤などを噴霧もしくは滴下混合させる方法、(b1) 亜鉛と珪素、または (b2) 亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物 (B) を水性液や各種有機溶剤などに分散させたスラリーと吸水性樹脂と親水性繊維を、上述のコア濃度となる割合でミキサー等の混合機を用いて混合する方法などが挙げられる。

【0112】

(6) 吸収性物品

本発明にかかる吸収性物品は、上記した本発明の吸収体、液透過性を有する表面シート、液不透過性を有する背面シートを備える。

【0113】

本発明にかかる吸収性物品の製造方法は、特に限定されないが、例えば、吸収体を液透

過性を有する基材（表面シート）と液不透過性を有する基材（背面シート）でサンドイッチして、必要に応じて、弾性部材、拡散層、粘着テープ等を装備することで、吸収性物品、例えば、大人用紙オムツや生理用ナプキンとすればよい。

【0114】

本発明にかかる吸水性樹脂組成物や吸収体は、吸収性物品に消臭機能を付与でき、長時間にわたり、優れた消臭性能と吸収特性を示すものである。このような吸収性物品としては、具体的には、近年成長の著しい大人用紙オムツをはじめ、子供用オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パッド等の衛生材料等が挙げられ、それらに特に限定されるものではないが、吸収性物品の中に存在する吸水性樹脂組成物や吸収体が非常に優れた消臭性を有し、かつ、戻り量も少なく、ドライ感が著しいことにより、装着している本人、介護の人々の負担を大きく低減することができる。

【実施例】

【0115】

以下に本発明の実施例と比較例を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、吸水性樹脂、吸水性樹脂組成物、吸収性物品の諸性能は以下の方法で測定した。また実施例において使用される電気機器はすべて100V、60Hzの条件で使用した。さらに、吸水性樹脂、吸水性樹脂組成物、吸収性物品は、特に指定がない限り、25℃±2℃、RH50%の条件下で使用した。

【0116】

(a) 0.90質量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）に対する無加圧下吸収倍率
吸水性樹脂（または吸水性樹脂組成物）0.20gを不織布製の袋（60mm×60mm）に均一に入れ、25±2℃に調温した0.9質量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）中に浸漬した。60分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250Gで3分間水切りを行った後、袋の質量W2（g）を測定した。また、吸水性樹脂（または吸水性樹脂組成物）を用いなくて同様の操作を行い、そのときの質量W1（g）を測定した。そして、これら質量W1、W2から、次式に従って、吸収倍率（g/g）を算出した。

【0117】

0.90質量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）に対する無加圧下吸収倍率（g/g）＝（（質量W2（g）－質量W1（g））／吸水性樹脂（または吸水性樹脂組成物）の質量（g））－1

(b) 0.90質量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）に対する1.9kPaでの加圧下吸収倍率

400メッシュのステンレス製金網（目の大きさ38μm）を円筒断面の一辺（底）に溶着させた内径60mmのプラスチック製支持円筒の底の金網上に、吸水性樹脂（または吸水性樹脂組成物）0.90gを均一に散布し、その上に外径が60mmよりわずかに小さく支持円筒との壁面に隙間が生じずかつ上下の動きは妨げられないピストン（cover plate）を載置し、支持円筒と吸水性樹脂（または吸水性樹脂組成物）とピストンの質量W3（g）を測定した。このピストン上に、吸水性樹脂（または吸水性樹脂組成物）に対して、ピストンを含め1.9kPaの荷重を均一に加えることができるように調整された荷重を載置し、測定装置一式を完成させた。直径150mmのペトリ皿の内側に直径90mm、厚さ5mmのガラスフィルターを置き、25±2℃に調温した0.9質量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）をガラスフィルターの上部面と同レベルになるように加えた。その上に直径9cmの濾紙（トーヨー濾紙株式会社製、No. 2）を1枚載せて表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除いた。

【0118】

上記測定装置一式を上記湿った濾紙上にのせ、液を荷重下で吸収させた。液面がガラスフィルターの上部から低下したら液を追加し、液面レベルを一定に保った。1時間後に測定装置一式を持ち上げ、荷重を取り除いた質量W4（g）（支持円筒と膨潤した吸水性樹脂（または吸水性樹脂組成物）とピストンの質量）を再測定した。そして、これら質量W3、W4から、次式に従って、0.90質量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）に対

する 1.9 kPa での加圧下吸収倍率 (g/g) を算出した。

【0119】

0.90 質量%塩化ナトリウム水溶液 (生理食塩水) に対する 1.9 kPa での加圧下吸収倍率 (g/g) = (質量 W4 (g) - 質量 W3 (g)) / 吸水性樹脂 (または吸水性樹脂組成物) の質量 (g)

(c) 質量 (重量) 平均粒子径

吸水性樹脂ないし吸水性樹脂組成物を、850 μm、600 μm、500 μm、425 μm、300 μm、212 μm、150 μm、106 μm、75 μm などの JIS 標準ふるいで篩い分けし、残留百分率を対数確率紙にプロットした。これにより、質量平均粒子径 (D50) を読み取った。

【0120】

篩い分けは吸水性樹脂粉末ないし吸水性樹脂組成物粉末の 10.00 g を目開き 850 μm、600 μm、500 μm、425 μm、300 μm、212 μm、150 μm、106 μm、75 μm などの JIS 標準ふるい (The IIDA TESTING SIEVE: 内径 80 mm) に仕込み、ロータップ型ふるい振盪機 (株式会社飯田製作所製、ES-65 型ふるい振盪機) により 10 分間分級した。なお、質量平均粒子径 (D50) とは、米国特許 5051259 号公報などにあるように一定目開きの標準ふるいで粒子全体の 50 質量%に対応する標準ふるいの粒子径のことである。

【0121】

(d) 消臭テスト (吸水性樹脂または吸水性樹脂組成物の評価)

成人 20 人より集めた人尿 50 ml を蓋付きの 120 ml のポリプロピレンカップに加え、そこに後述する実施例または比較例で得られた吸水性樹脂 (または吸水性樹脂組成物) 2.0 g を添加することにより膨潤ゲルを形成させた。人尿は排泄後 2 時間以内のものをを用いた。この容器に蓋をし、膨潤ゲルを 37℃ に保った。液吸収から 6 時間後に蓋を開け、カップの上部から約 3 cm の位置から成人 20 名のパネラーが臭いをかぐことにより、消臭効果を判定した。判定は、下記の判定基準を用いて各人 6 段階で得点を記載し平均値を求めた。なお吸水性樹脂 (または吸水性樹脂組成物) を添加せず人尿だけで、同様の操作を行ったものを標準品とし、その臭いを 5 として消臭効果を評価した。

【0122】

0: 無臭

1: やっと感知できるにおい

2: 感知できるが許容できる臭い

3: 楽に感知できる臭い

4: 強い臭い

5: 強烈な臭い

(e) 消臭テスト (吸収性物品の評価)

後述する実施例または比較例で得られた吸収性物品を円形 (直径 80 mm) に切断し、蓋付きの 500 ml のポリプロピレンカップの底に、液透過性シートを上面にして入れた。この吸収性物品の中心部に、成人 20 人より集めた人尿 20 g を入れ、蓋をして容器全体を 37℃ に保った。6 時間後に蓋を開け、カップの上部 (約 3 cm の位置) から成人 20 名のパネラーが臭いをかぐことにより、消臭効果を判定した。判定は、下記の判定基準を用いて各人 6 段階で得点を記載し平均値を求めた。なお吸収性物品を入れず人尿だけで、同様の操作を行ったものを標準品とし、その臭いを 5 として消臭効果を評価した。

【0123】

0: 無臭

1: やっと感知できるにおい

2: 感知できるが許容できる臭い

3: 楽に感知できる臭い

4: 強い臭い

5: 強烈な臭い

(f) 湿式硫化水素残存量 (硫化水素消臭能試験)

ガラスシャーレ (株式会社相互理化学硝子製作所発行の GENERAL CATALOGUE A-8000 (2002年発行) に記載、コード: 305-08、外径×高さ=150mm×28mm) に、吸水性樹脂組成物 (又は吸水性樹脂) 5.00g を均一に撒布した。次いで、円形 (直径147mm) に切った通気性で通液性のヒートロンペーパー (南国パルプ工業株式会社、品種: GSP-22) 1枚で吸水性樹脂組成物 (又は吸水性樹脂) を覆い (ヒートロンペーパーでない場合は不織布で代用)、ヒートロンペーパー (または不織布) の円周3箇所をガラスシャーレ内壁にテープ (10mm×10mm) で固定した。3Lの臭い袋 (近江オドエアーサービス株式会社製) の一辺を開口し、吸水性樹脂組成物 (又は吸水性樹脂) を撒布したガラスシャーレを入れた後、臭い袋の開口部分を隙間がないように閉じた。臭い袋に備えられたガラス管部から、臭い袋内を一旦減圧にした後、所定量の無臭空気 (後で注入する硫化水素標準ガスとの合計量が2.5Lとなるように設定した。) を注入し、続いて、外気の混入を防ぎながら臭い袋内のシャーレにテフロン (登録商標) チューブを備えたガラス漏斗を用いて、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ に調温した0.90質量%塩化ナトリウム水溶液 (生理食塩水) 80mlを一気に注ぎ、吸水性樹脂組成物 (又は吸水性樹脂) を均一に膨潤させ、シリコンゴム栓で密栓した。膨潤させ30分後、この臭い袋内に、1.0ml硫化水素標準ガス (硫化水素濃度: 5.06 (体積%)、臭い袋内の硫化水素濃度: 20ppm) を、注射針を有したシリンジで注入し (袋内濃度が20ppmとなるように、標準ガス濃度や注入量は適宜変更する)、 25°C にて放置した。30分後、1時間後、3時間後にそれぞれシリコンゴム栓をはずし、外気の混入を防ぎながら、ガス採取器 (株式会社ガステック製、GV-100S) およびガス検知管 (株式会社ガステック製、No. 4LK) を用いて雰囲気濃度を測定した。そして、この雰囲気濃度を湿式硫化水素残存量とした。

【0124】

(g) 湿式アンモニア残存量

ガラスシャーレ (株式会社相互理化学硝子製作所発行の GENERAL CATALOGUE A-8000 (2002年発行) に記載、コード: 305-08、外径×高さ=150mm×28mm) に、吸水性樹脂組成物 (又は吸水性樹脂) 5.00g を均一に撒布した。次いで、円形 (直径147mm) に切った通気性で通液性のヒートロンペーパー (南国パルプ工業株式会社、品種: GSP-22) 1枚で吸水性樹脂組成物 (又は吸水性樹脂) を覆い (ヒートロンペーパーでない場合は不織布で代用)、ヒートロンペーパー (または不織布) の円周3箇所をガラスシャーレ内壁にテープ (10mm×10mm) で固定した。3Lの臭い袋 (近江オドエアーサービス株式会社製) の一辺を開口し、吸水性樹脂組成物 (又は吸水性樹脂) を撒布したガラスシャーレを入れた後、臭い袋の開口部分を隙間がないように閉じた。臭い袋に備えられたガラス管部から、臭い袋内を一旦減圧にした後、所定量の無臭空気2.5Lを注入し、続いて、外気の混入を防ぎながら臭い袋内のシャーレにテフロン (登録商標) チューブを備えたガラス漏斗を用いて、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ に調温し0.0132molのアンモニアを溶解させた0.90質量%塩化ナトリウム水溶液 (生理食塩水) 80mlを一気に注ぎ、吸水性樹脂組成物 (又は吸水性樹脂) を均一に膨潤させ、シリコンゴム栓で密栓し、 25°C にて放置した。10分後、30分後、60分後にそれぞれ、シリコンゴム栓をはずし、外気の混入を防ぎ、ガス採取器 (株式会社ガステック製、GV-100S) およびガス検知管 (株式会社ガステック製、No. 3L、No. 3La、No. 3M) を用いて雰囲気濃度を測定した。そして、この雰囲気濃度を湿式アンモニア残存量とした。

【0125】

(h) 分離率: (吸水性樹脂に添加した添加剤が、膨潤時に吸水性樹脂より脱落してしまう割合の指標)

容量200mlの透明なガラス製の三角フラスコ (相互理化学硝子製作所社製) に、吸水性樹脂組成物0.50質量部と、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ に調温した0.90質量%塩化ナトリウム

水溶液（生理食塩水）50 ml を投入した。さらに攪拌子（相互理化学硝子製作所社製、スタンダード型、長さ3 cm）を投入し、シリコンゴム栓で密栓し、マグネチックスターラーを用いて、300 rpm で10分間攪拌した。攪拌終了後、続いて、超音波洗浄器（製造元：新日星電子株式会社、販売元：株式会社バリバ、商品名：ULTRA-SONIC CLEANER 7500 baliba）に配置し、三角フラスコ内の液面と同じ高さになる純水を超音波洗浄器の浴槽に入れ、超音波洗浄器を20分間作動させた。その後、液全体を均一にするために再度300 rpm で1分間攪拌を行い、1分後直ぐに吸引濾過（ろ紙はADVANTEC社製、No. 2を使用）を行い、ろ液をすべて回収し、ろ液の質量W5（g）計量した。得られたろ液のヘイズ値を、DEGITAL HAZEMETER（日本電色工業株式会社製、AUTOMATIC DIGITAL HAZEMETER NDH-20D）により測定し、ヘイズ値とカオリン濁度との関係からカオリン濁度を算出し、さらに後述する方法により得られた検量線から、ろ液中の添加剤の濃度X1（ppm）、すなわち、添加剤が0.90質量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）中に吸水性樹脂から分離した量を算出した。

【0126】

それぞれの添加剤の添加量とカオリン濁度との検量線については、以下の様に作成した。所定量（20 ppm、50 ppm、100 ppm、300 ppmに相当する量）の添加剤を含む25±2℃に調温した0.90質量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）50 ml を、容量200 ml の透明なガラス製の三角フラスコ（相互理化学硝子製作所社製）に作成した。さらに攪拌子（相互理化学硝子製作所社製、スタンダード型、長さ3 cm）を投入し、シリコンゴム栓で密栓し、マグネチックスターラーを用いて300 rpm で10分間攪拌した。攪拌終了後、続いて、超音波洗浄器（製造元：新日星電子株式会社、販売元：株式会社バリバ、商品名：ULTRA-SONIC CLEANER 7500 baliba）に配置し、三角フラスコ内の液面と同じ高さになる純水を超音波洗浄器の浴槽に入れ、超音波洗浄器を20分間作動させた。その後、液全体を均一にするために再度マグネチックスターラーを用いて、300 rpm で1分間攪拌を行い、1分後直ぐに吸引濾過（ろ紙はADVANTEC社製、No. 2を使用）を行い、ろ液をすべて回収した。得られたろ液のヘイズ値を、DEGITAL HAZEMETER（日本電色工業株式会社製、AUTOMATIC DIGITAL HAZEMETER NDH-20D）により測定し、ヘイズ値とカオリン濁度との関係からカオリン濁度を算出し、既知の添加剤量とカオリン濁度の関係を、最小二乗法により直線近似を行い、それぞれの添加剤における検量線を作成した。

【0127】

分離率については以下の式を用いて算出した。

【0128】

$$\text{分離率 (\%)} = X1 / Y1 \times 100$$

X1（ppm）：実験により算出されたろ液中の添加剤の濃度

Y1（ppm）：添加剤がすべて吸水性樹脂より分離し、ろ液中に分散した場合のろ液の濃度

$$Y1 (\text{ppm}) = 0.50 \times A1 / 100 / W5 \times 1000000$$

A1（質量%）：添加剤の添加量（対吸水性樹脂）

W5（g）：ろ液の量

分離率の値が小さい方が、吸水性樹脂からの添加剤の脱落が少ないことを示し、添加剤の効果が有効に発揮される。

(i) 吸湿ブロッキング率（質量%）

吸水性樹脂（または吸水性樹脂組成物）2 g を底面の直径52 mm、高さ22 mmのアルミニウムカップの底に均一に散布し、あらかじめ25℃、相対湿度90%に調整した恒温恒湿器（タバイエスベック製PLATIOOUS LUCIFER PL-2G）にすばやく入れ、60分間放置した。その後、吸湿した吸水性樹脂（または吸水性樹脂組成物）を直径7.5 cm、目開き2000 μmのJIS標準ふるいに移す。この時、吸湿した吸

水性樹脂（または吸水性樹脂組成物）がアルミカップに強固に付着し、ふるいに移せない場合は、吸湿しブロッキングを起こした状態の吸水性樹脂（または吸水性樹脂組成物）を、できるだけ崩さないように注意しながら剥がし取ってふるいに移す。これをすぐに、振動分級器（IIDA SIEVE SHAKER、TYPE: ES-65型、SER. No. 0501）により8秒間ふるい、ふるい上に残存した吸水性樹脂（または吸水性樹脂組成物）の重量W6（g）およびふるいを通じた吸水性樹脂（または吸水性樹脂組成物）の重量W7（g）を測定した。

吸湿ブロッキング率（質量％）＝重量W6（g）／（重量W6（g）＋重量W7（g））×100

により吸湿ブロッキング率（質量％）を算出した。吸湿ブロッキング率が低いほど、吸湿流動性に優れており、粉体の取り扱い性等が向上する。

【0129】

〔参考例1〕

75モル％の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5500g（単量体濃度38質量％）に、ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数8）3.4gを溶解し反応液とした。次に、この反応液を窒素ガス雰囲気下で30分間脱気した。次いで、シグマ型羽根を2本有する内容積10Lのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器に、上記反応液を供給し、反応液を30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム2.46g及びL-アスコルビン酸0.10gを添加したところ、凡そ1分後に重合が開始した。そして、30℃～90℃で重合を行い、重合を開始して60分後に含水ゲル状重合体を取り出した。得られた含水ゲル状重合体は1～4mmの粒子に細分化されていた。この細分化された含水ゲル状重合体を50メッシュ（目の大きさ300μm）の金網上に広げ、150℃で90分間熱風乾燥した。次いで、乾燥物を振動ミルを用いて粉碎し、さらに20メッシュ（目の大きさ850μm）の金網で分級、調合することにより、不定形破碎状の吸水性樹脂粉末（a）を得た。

【0130】

得られた吸水性樹脂粉末（a）100質量部に、プロピレングリコール0.5質量部と、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.03質量部、1,4-ブタンジオール0.3質量部と、水3質量部とからなる表面架橋剤3.83質量部を混合した。上記の混合物を210℃で55分間加熱処理することにより吸水性樹脂（1）を得た。この吸水性樹脂（1）の無加圧下吸収倍率、加圧下吸収倍率、粒度分布を表1に示す。

【0131】

〔参考例2〕

65モル％の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5500g（単量体濃度38質量％）に、ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数8）5.9gを溶解し反応液とした。次に、この反応液を参考例1と同様に脱気したのち、参考例1の反応器に、上記反応液を供給し、反応液を30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム2.46g及びL-アスコルビン酸0.10gを添加したところ、凡そ1分後に重合が開始した。そして、30℃～90℃で重合を行い、重合を開始して60分後に含水ゲル状重合体を取り出した。得られた含水ゲル状重合体は約1～4mmの粒子に細分化されていた。この含水ゲル状重合体を参考例1と同様に乾燥・粉碎しさらに20メッシュ（目の大きさ850μm）の金網で分級、調合することにより、不定形破碎状の吸水性樹脂粉末（b）を得た。

次いで、得られた吸水性樹脂粉末（b）100質量部に、プロピレングリコール0.5質量部と、1,4-ブタンジオール0.3質量部と、水3重量部とからなる表面架橋剤3.8質量部をを混合した。上記の混合物を200℃で45分間加熱処理することにより吸水性樹脂（2）を得た。結果を表1に示す。

【0132】

〔参考例3〕

60モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5500g（単量体濃度33質量%）に、ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数8）3.6gを溶解し反応液とした。次に、この反応液を参考例1と同様に脱気したのち、参考例1の反応器に、上記反応液を供給し、反応液を30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム2.46g及びL-アスコルビン酸0.10gを添加したところ、凡そ1分後に重合が開始した。そして、30℃～85℃で重合を行い、重合を開始して60分後に含水ゲル状重合体を取り出した。得られた含水ゲル状重合体は約1～4mmの粒子に細分化されていた。この含水ゲル状重合体を参考例1と同様に乾燥・粉碎し、さらに20メッシュ（目の大きさ850 μ m）の金網で分級、調合することにより、不定形破碎状の吸水性樹脂粉末（c）を得た。次いで、得られた吸水性樹脂粉末（c）100質量部に、参考例1と同じ組成の表面架橋剤3.83質量部を混合した。上記の混合物を195℃で40分間加熱処理することにより吸水性樹脂（3）を得た。結果を表1に示す。

【0133】

〔参考例4〕

55モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5500g（単量体濃度30質量%）に、ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数8）3.3gを溶解し反応液とした。次に、この反応液を参考例1と同様に脱気したのち、参考例1の反応器に、上記反応液を供給し、反応液を30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム2.46g及びL-アスコルビン酸0.10gを添加したところ、凡そ1分後に重合が開始した。そして、30℃～85℃で重合を行い、重合を開始して60分後に含水ゲル状重合体を取り出した。得られた含水ゲル状重合体は約1～4mmの粒子に細分化されていた。この含水ゲル状重合体を参考例1と同様に乾燥・粉碎し、さらに20メッシュ（目の大きさ850 μ m）の金網で分級、調合することにより、不定形破碎状の吸水性樹脂粉末（d）を得た。次いで、得られた吸水性樹脂粉末（d）100質量部に、参考例2と同じ組成の表面架橋剤3.8質量部を混合した。上記の混合物を195℃で40分間加熱処理することにより吸水性樹脂（4）を得た。結果を表1に示す。

【0134】

〔参考例5〕

68モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液6600g（単量体濃度35.5質量%）に、ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数8）5.3gを溶解し反応液とした。次に、この反応液を参考例1と同様に脱気したのち、参考例1の反応器に、上記反応液を供給し、反応液を30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム3.23g及びL-アスコルビン酸0.016gを添加したところ、凡そ1分後に重合が開始した。そして、30℃～90℃で重合を行い、重合を開始して40分後に含水ゲル状重合体を取り出した。得られた含水ゲル状重合体は約1～4mmの粒子に細分化されていた。この含水ゲル状重合体を50メッシュ（目の大きさ300 μ m）の金網上に広げ、170℃で40分間熱風乾燥した。次いで、乾燥物を振動ミルを用いて粉碎し、さらに20メッシュ（目の大きさ850 μ m）の金網で分級、調合することにより、不定形破碎状の吸水性樹脂粉末（e）を得た。

次いで、得られた吸水性樹脂粉末（e）100質量部に、プロピレングリコール0.51質量部と、1,4-ブタンジオール0.31質量部と、水2.73質量部とからなる表面架橋剤3.55質量部を混合した。上記の混合物を200℃で40分間加熱処理することにより吸水性樹脂（5）を得た。結果を表1に示す。

【0135】

〔参考例6〕

72モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液6600g（単量体濃度38質量%）に、ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル

数8) 5.6 gを溶解し反応液とした。次に、この反応液を参考例1と同様に脱気したのち、参考例1の反応器に、上記反応液を供給し、反応液を30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム 3.42 g及びL-アスコルビン酸 0.017 gを添加したところ、凡そ1分後に重合が開始した。そして、30℃～90℃で重合を行い、重合を開始して40分後に含水ゲル状重合体を取り出した。得られた含水ゲル状重合体約1～4 mmの粒子に細分化されていた。この含水ゲル状重合体を50メッシュ（目の大きさ300 μ m）の金網上に広げ、参考例6と同様に乾燥・粉碎し、20メッシュ（目の大きさ850 μ m）の金網で分級、調合することにより、不定形破碎状の吸水性樹脂粉末（f）を得た。

次いで、得られた吸水性樹脂粉末（f）100質量部に、参考例5と同じ組成の表面架橋剤 3.55質量部を混合した。上記の混合物を200℃で50分間加熱処理することにより吸水性樹脂（6）を得た。結果を表1に示す。

【0136】

〔参考例7〕

65モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液 5500 g（単量体濃度 33質量%）に、ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数8） 3.1 gを溶解し反応液とした。次に、この反応液を参考例1と同様に脱気したのち、参考例1の反応器に、上記反応液を供給し、反応液を30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム 2.46 g及びL-アスコルビン酸 0.10 gを添加したところ、凡そ1分後に重合が開始した。そして、30℃～85℃で重合を行い、重合を開始して60分後に含水ゲル状重合体を取り出した。得られた含水ゲル状重合体は約1～4 mmの粒子に細分化されていた。この含水ゲル状重合体を50メッシュ（目の大きさ300 μ m）の金網上に広げ、参考例1と同様に乾燥・粉碎し、さらに20メッシュ（目の大きさ850 μ m）の金網で分級、調合することにより、不定形破碎状の吸水性樹脂粉末（g）を得た。

次いで、得られた吸水性樹脂粉末（g）100質量部に、参考例1と同じ組成の表面架橋剤 3.83質量部を混合した。上記の混合物を195℃で60分間加熱処理することにより吸水性樹脂（7）を得た。結果を表1に示す。

【0137】

〔参考例8〕

30モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液 5500 g（単量体濃度 20質量%）に、ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数8） 6.8 gを溶解し反応液とした。次に、この反応液を参考例1と同様に脱気したのち、参考例1の反応器に、上記反応液を供給し、反応液を30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム 2.46 g及びL-アスコルビン酸 0.10 gを添加したところ、凡そ1分後に重合が開始した。そして、30℃～80℃で重合を行い、重合を開始して60分後に含水ゲル状重合体を取り出した。得られた含水ゲル状重合体は約1～4 mmの粒子に細分化されていた。この細分化された含水ゲル状重合体を50メッシュ（目の大きさ300 μ m）の金網上に広げ、参考例1と同様に乾燥・粉碎し、さらに20メッシュ（目の大きさ850 μ m）の金網で分級、調合することにより、不定形破碎状の吸水性樹脂粉末（h）を得た。

次いで、得られた吸水性樹脂粉末（h）100質量部に、参考例2と同じ組成の表面架橋剤 3.8質量部を混合した。上記の混合物を210℃で50分間加熱処理することにより吸水性樹脂（8）を得た。結果を表1に示す。

【0138】

〔参考例9〕

参考例1と同様の方法で不定形破片状の吸水性樹脂粉末（i）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（i）をそのまま吸水性樹脂（9）とした。結果を表1に示す。

【0139】

〔参考例10〕

5 L ビーカーに純水 1 L を分取し、攪拌しながら温度 60℃ に加熱保持した。ついで、別途用意した硫酸亜鉛（和光純薬株式会社製）を 114.5 質量部、ケイ酸ナトリウム粉末（和光純薬株式会社製）を 17.6 質量部とを混合した水溶液 2 L とアンモニア水溶液を、前記純水中に pH が 7.5 を維持するように注意しながら滴下した。生成した沈殿をろ過洗浄後、120℃ で 6 時間乾燥し、亜鉛と珪素を含む複合含水酸化物（B1）（亜鉛と珪素の質量比：85/15）を得た。

【0140】

〔参考例 11〕

5 L ビーカーに純水 1 L を分取し、攪拌しながら温度 60℃ に加熱保持した。ついで、別途用意した硫酸亜鉛（和光純薬株式会社製）を 132.9 質量部、硫酸アルミニウム・14~18 水和物（和光純薬株式会社製）を 110.1 質量部とを混合した水溶液 2 L とアンモニア水溶液を、前記純水中に pH が 7.5 を維持するように注意しながら滴下した。生成した沈殿をろ過洗浄後、120℃ で 6 時間乾燥し、亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物（B2）（亜鉛とアルミニウムの質量比：85/15）を得た。

【0141】

〔参考例 12〕

5 L ビーカーに純水 1 L を分取し、攪拌しながら温度 60℃ に加熱保持した。ついで、別途用意した塩化チタン（和光純薬株式会社製）を 161.2 質量部、ケイ酸ナトリウム粉末（和光純薬株式会社製）を 9.1 質量部とを混合した水溶液 2 L とアンモニア水溶液を、前記純水中に pH が 7.5 を維持するように注意しながら滴下した。生成した沈殿をろ過洗浄後、120℃ で 6 時間乾燥し、チタンと珪素を含む複合含水酸化物（B3）（チタンと珪素の質量比：91/9）を得た。

【0142】

〔実施例 1〕

参考例 1 で得られた吸水性樹脂（1）100 質量部に、亜鉛と珪素の複合含水酸化物（商品名：CERATIOX SZ-100、チタン工業株式会社製、亜鉛と珪素の含有質量比：82/18、平均粒子径：0.36 μm）を 0.50 質量部添加混合（ドライブレンド）することによって、吸水性樹脂組成物（1）を得た。

【0143】

得られた吸水性樹脂組成物（1）の無加圧下吸水倍率、1.9 kPa での加圧下吸水倍率、硫化水素消臭能試験、アンモニア消臭能試験、消臭テスト、分離率、吸湿ブロッキング率の結果を表 2、表 3、表 4 に示した。

【0144】

〔実施例 2〕

実施例 1 において、参考例 1 で得られた吸水性樹脂（1）を参考例 2 で得られた吸水性樹脂（2）に変えた以外は同様の操作を行い、吸水性樹脂組成物（2）を得た。吸水性樹脂組成物（2）を実施例 1 と同様に評価し、結果を表 2、表 3 に示した。

【0145】

〔実施例 3〕

実施例 1 において、参考例 1 で得られた吸水性樹脂（1）を参考例 3 で得られた吸水性樹脂（3）に変えた以外は同様の操作を行い、吸水性樹脂組成物（3）を得た。吸水性樹脂組成物（3）を実施例 1 と同様に評価し、結果を表 2、表 3 に示した。

【0146】

〔実施例 4〕

実施例 1 において、参考例 1 で得られた吸水性樹脂（1）を参考例 4 で得られた吸水性樹脂（4）に変えた以外は同様の操作を行い、吸水性樹脂組成物（4）を得た。吸水性樹脂組成物（4）を実施例 1 と同様に評価し、結果を表 2、表 3 に示した。

【0147】

〔実施例 5〕

実施例 1 において、参考例 1 で得られた吸水性樹脂（1）を参考例 5 で得られた吸水性

樹脂(5)に変えた以外は同様の操作を行い、吸水性樹脂組成物(5)を得た。吸水性樹脂組成物(5)を実施例1と同様に評価し、結果を表2、表3に示した。

【0148】

〔実施例6〕

実施例1において、参考例1で得られた吸水性樹脂(1)を参考例6で得られた吸水性樹脂(6)に変えた以外は同様の操作を行い、吸水性樹脂組成物(6)を得た。吸水性樹脂組成物(6)を実施例1と同様に評価し、結果を表2、表3に示した。

【0149】

〔実施例7〕

実施例1において、参考例1で得られた吸水性樹脂(1)を参考例5で得られた吸水性樹脂(5)に変え、さらに植物成分としてツバキ科植物の葉抽出物の15質量%水溶液(製品名:FS-80MO、販売者:白井松新薬株式会社(所在地:滋賀県甲賀郡水口町宇川37-1))を0.5質量部添加混合した以外は同様の操作を行い、吸水性樹脂組成物(7)を得た。吸水性樹脂組成物(7)を実施例1と同様に評価し、結果を表2、表3に示した。

【0150】

〔実施例8〕

実施例1において、亜鉛と珪素の複合含水酸化物を、参考例10で得られた亜鉛と珪素の複合含水酸化物(B1)(亜鉛と珪素の質量比:90/10)に変えた以外は同様の操作を行い、吸水性樹脂組成物(8)を得た。吸水性樹脂組成物(8)を実施例1と同様に評価し、結果を表2、表3、表4に示した。

【0151】

〔実施例9〕

実施例1において、亜鉛と珪素の複合含水酸化物を、参考例11で得られた亜鉛とアルミニウムの複合含水酸化物(B2)(亜鉛とアルミニウムの質量比:90/10)に変えた以外は同様の操作を行い、吸水性樹脂組成物(9)を得た。吸水性樹脂組成物(9)を実施例1と同様に評価し、結果を表2、表3、表4に示した。

【0152】

〔実施例10〕

実施例1において、亜鉛と珪素の複合含水酸化物の添加量を0.10質量部に変えた以外は同様の操作を行い、吸水性樹脂組成物(10)を得た。吸水性樹脂組成物(10)を実施例1と同様に評価し、結果を表2、表3、表4に示した。

【0153】

〔比較例1〕

実施例1において、参考例1で得られた吸水性樹脂(1)を参考例7で得られた吸水性樹脂(7)に変えた以外は同様の操作を行い、比較用吸水性樹脂組成物(1)を得た。比較用吸水性樹脂組成物(1)を実施例1と同様に評価し、結果を表2、表3に示した。

【0154】

〔比較例2〕

実施例1において、参考例1で得られた吸水性樹脂(1)を参考例8で得られた吸水性樹脂(8)に変えた以外は同様の操作を行い、比較用吸水性樹脂組成物(2)を得た。比較用吸水性樹脂組成物(2)を実施例1と同様に評価し、結果を表2、表3に示す。

【0155】

〔比較例3〕

実施例1において、参考例1で得られた吸水性樹脂(1)を参考例9で得られた吸水性樹脂(9)に変えた以外は同様の操作を行い、比較用吸水性樹脂組成物(3)を得た。比較用吸水性樹脂組成物(3)を実施例1と同様に評価し、結果を表2、表3に示す。

【0156】

〔比較例4〕

実施例1において、亜鉛と珪素の複合含水酸化物を添加しない以外は同様の操作を行い

、比較用吸水性樹脂組成物(4)を得た。比較用吸水性樹脂組成物(4)を実施例1と同様に評価し、結果を表2、表3、表4に示す。

【0157】

〔比較例5〕

実施例1において、亜鉛と珪素の複合含水酸化物を、KD-211S(商品名:シュークレンズ KD-211S、ラサ工業株式会社製、亜鉛と珪素の含有質量比:40/60、粒子径:250 μ m以下)に変えた以外は同様の操作を行い、比較用吸水性樹脂組成物(5)を得た。比較用吸水性樹脂組成物(5)を実施例1と同様に評価し、結果を表2、表3、表4に示す。

【0158】

〔比較例6〕

実施例1において、亜鉛と珪素の複合含水酸化物を、KD-211G(商品名:シュークレンズ KD-211G、ラサ工業株式会社製、亜鉛と珪素の含有質量比:40/60、平均粒子径:1 μ m)に変えた以外は同様の操作を行い、比較用吸水性樹脂組成物(6)を得た。得られた比較用吸水性樹脂組成物(6)を実施例1と同様に評価し、結果を表2、表3、表4に示す。

【0159】

〔比較例7〕

実施例1において、亜鉛と珪素の複合含水酸化物を、チタンと亜鉛の複合含水酸化物(商品名:CERATIOX TZ-100、チタン工業株式会社製、チタンと亜鉛の含有質量比:50/50、平均粒子径:0.50 μ m)に変えた以外は同様の操作を行い、比較用吸水性樹脂組成物(7)を得た。比較用吸水性樹脂組成物(7)を実施例1と同様に評価し、結果を表2、表3、表4に示す。

【0160】

〔比較例8〕

実施例1において、亜鉛と珪素の複合含水酸化物を、塩基性炭酸亜鉛(和光純薬株式会社製)に変えた以外は同様の操作を行い、比較用吸水性樹脂組成物(8)を得た。比較用吸水性樹脂組成物(8)を実施例8と同様に評価し、結果を表2、表3、表4に示す。

【0161】

〔比較例9〕

実施例1において、亜鉛と珪素の複合含水酸化物を、酸化亜鉛(商品名:NANOTE C ZnO、シーアイ化成株式会社製、平均粒子径:31nm)に変えた以外は同様の操作を行い、比較用吸水性樹脂組成物(9)を得た。比較用吸水性樹脂組成物(9)を実施例1と同様に評価し表2、表3、表4に示す。

【0162】

〔比較例10〕

実施例1において、亜鉛と珪素の複合含水酸化物を、二酸化珪素(商品名:NANOTE C SiO₂、シーアイ化成株式会社製、平均粒子径:26nm)に変えた以外は同様の操作を行い、比較用吸水性樹脂組成物(10)を得た。得られた比較用比較用吸水性樹脂組成物(11)を実施例1と同様に評価し、結果を表2、表3、表4に示す。

【0163】

〔比較例11〕

実施例1において、亜鉛と珪素の複合含水酸化物を、二酸化チタン(商品名:NANOTE C TiO₂、シーアイ化成株式会社製、平均粒子径:30nm)に変えた以外は同様の操作を行い、比較用吸水性樹脂組成物(11)を得た。比較用吸水性樹脂組成物(11)を実施例1と同様に評価し、結果を表2、表3、表4に示す。

【0164】

〔比較例12〕

実施例1において、亜鉛と珪素の複合含水酸化物を、参考例12で得られたチタンと珪素の複合含水酸化物(B3)に変えた以外は同様の操作を行い、比較用吸水性樹脂組成物

(12)を得た。比較用吸水性樹脂組成物(12)を実施例1と同様に評価し、結果を表2、表3、表4に示す。

【0165】

〔比較例13〕

実施例1において、亜鉛と珪素の複合含水酸化物を、前記酸化亜鉛と前記二酸化珪素の混合物(前記酸化亜鉛と前記二酸化珪素を1/1の比率で混合したもの)に変えた以外は同様の操作を行い、比較用吸水性樹脂組成物(12)を得た。得られた比較用吸水性樹脂組成物(12)の無加圧下吸水倍率、1.9 kPaでの加圧下吸水倍率、硫化水素消臭能試験、アンモニア消臭能試験、消臭テストの結果を表2、表3に示した。

【0166】

〔実施例11〕

実施例1で得られた吸水性樹脂組成物(1)37質量部と、木材粉碎パルプ63質量部とを、ミキサーを用いて乾式混合した。次いで、得られた混合物を、400メッシュ(目の大きさ $38\mu\text{m}$)に形成されたワイヤースクリーン上にバッチ型空気抄造装置を用いて空気抄造することにより、 $130\text{mm}\times 400\text{mm}$ の大きさのウェブに成形した。さらに、このウェブを圧力196.14 kPaで5秒間プレスすることにより、坪量が約 $0.05\text{g}/\text{cm}^2$ の吸収体を得た。

【0167】

続いて、液不透過性のポリプロピレンからなる、いわゆる背面シート(液不透過性シート)、上記吸収体、および、液透過性のポリプロピレンからなる不織布の表面シート(液透過性シート)を、両面テープを用いてこの順に互いに貼着することにより、吸収性物品(つまり、大人用の紙オムツのパッドタイプ)(1)を得た。この吸収性物品(1)の質量は50gであった。

【0168】

得られた吸収性物品(1)の消臭テスト結果を表5にまとめた。

【0169】

〔実施例12～14〕

実施例11で用いた吸水性樹脂組成物(1)を、実施例8、9、10で得られた吸水性樹脂組成物(8)、(9)、(10)に変更することにより、吸収性物品(2)、(3)、(4)をそれぞれ得た。

【0170】

得られた吸収性物品(2)、(3)、(4)の消臭テスト結果を表5にまとめた。

【0171】

〔比較例14～17〕

実施例10で用いた吸水性樹脂組成物(1)を、比較例4、5、7、13で得られた比較用吸水性樹脂組成物(4)、(5)、(7)、(13)に変更することにより、比較用吸収性物品(1)、(2)、(3)、(4)をそれぞれ得た。

【0172】

得られた比較用吸収性物品(1)、(2)、(3)、(4)消臭テスト結果を表5にまとめた。

【0173】

【表1】

参考例	吸水性樹脂	無加圧下吸収倍率 (g/g)	1.9KPaでの 加圧下吸収倍率 (E/E_0)	850 μ m以上 (質量%)	600 μ m以上 850 μ m未満 (質量%)	300 μ m以上 600 μ m未満 (質量%)	150 μ m以上 300 μ m未満 (質量%)	150 μ m未満 (質量%)
参考例1	吸水性樹脂(1)	35	32	0	16	58	22	4
参考例2	吸水性樹脂(2)	31	30	0	14	70	15	2
参考例3	吸水性樹脂(3)	35	32	0	17	65	16	2
参考例4	吸水性樹脂(4)	34	31	0	20	65	14	1
参考例5	吸水性樹脂(5)	33	30	0	23	60	15	2
参考例6	吸水性樹脂(6)	26	27	0	23	58	17	2
参考例7	吸水性樹脂(7)	42	12	0	3	52	37	8
参考例8	吸水性樹脂(8)	22	18	0	13	69	16	2
参考例9	吸水性樹脂(9)	45	13	0	16	58	22	4

【0174】

【表 2】

	吸水性樹脂組成物	無加圧下吸収 倍率 (g/g)	1.9KPaでの加 圧下吸収倍率 (g/g)	湿式硫化水素残存量 (ppm)			湿式アンモニア残存量 (ppm)		
				30分	60分	180分	10分	30分	60分
実施例1	吸水性樹脂組成物(1)	36	32	2.0	1.0	0.0	120	90	60
実施例2	吸水性樹脂組成物(2)	31	30	2.5	1.5	1.0	220	40	10
実施例3	吸水性樹脂組成物(3)	35	32	2.5	1.5	1.0	100	20	5
実施例4	吸水性樹脂組成物(4)	34	31	3.0	2.0	1.5	90	30	5
実施例5	吸水性樹脂組成物(5)	33	30	3.0	1.5	0.0	120	40	15
実施例6	吸水性樹脂組成物(6)	26	27	2.5	1.0	0.0	180	70	50
実施例7	吸水性樹脂組成物(7)	33	30	2.0	1.5	0.0	120	40	15
実施例8	吸水性樹脂組成物(8)	34	28	2.0	1.0	0.0	200	80	60
実施例9	吸水性樹脂組成物(9)	34	28	2.5	1.5	0.5	210	80	60
実施例10	吸水性樹脂組成物(10)	36	31	6.0	5.0	5.0	250	80	70
比較例1	比較用吸水性樹脂組成物(1)	42	12	11.0	8.0	6.0	230	150	100
比較例2	比較用吸水性樹脂組成物(2)	22	18	10.0	8.0	7.0	200	130	60
比較例3	比較用吸水性樹脂組成物(3)	45	13	11.0	9.0	7.0	250	120	60
比較例4	比較用吸水性樹脂組成物(4)	35	31	15.0	14.5	14.0	430	110	50
比較例5	比較用吸水性樹脂組成物(5)	35	30	10.5	7.0	3.0	300	110	70
比較例6	比較用吸水性樹脂組成物(6)	35	29	8.0	4.5	1.5	280	120	75
比較例7	比較用吸水性樹脂組成物(7)	34	28	7.5	6.5	5.0	300	130	100
比較例8	比較用吸水性樹脂組成物(8)	34	27	12.0	10.5	9.5	400	150	80
比較例9	比較用吸水性樹脂組成物(9)	35	30	11.0	9.5	8.0	410	140	90
比較例10	比較用吸水性樹脂組成物(10)	35	25	14.5	14.5	13.5	230	90	60
比較例11	比較用吸水性樹脂組成物(11)	33	29	14.5	14.5	13.0	350	130	80
比較例12	比較用吸水性樹脂組成物(12)	33	28	15.5	15.5	14.0	360	120	80
比較例13	比較用吸水性樹脂組成物(13)	34	26	11.5	10.0	9.0	240	110	70

【0175】

【表 3】

	吸水性樹脂組成物	消臭テスト (吸水性樹脂または吸水性樹脂組成物)			
		0時間後	3時間後	6時間後	24時間後
実施例1	吸水性樹脂組成物(1)	1.2	2.2	2.6	3.0
実施例2	吸水性樹脂組成物(2)	1.3	2.2	2.5	3.0
実施例3	吸水性樹脂組成物(3)	1.1	2.4	2.6	3.1
実施例4	吸水性樹脂組成物(4)	1.3	2.3	2.5	3.1
実施例5	吸水性樹脂組成物(5)	1.4	2.2	2.4	3.0
実施例6	吸水性樹脂組成物(6)	1.3	2.4	2.7	3.0
実施例7	吸水性樹脂組成物(7)	1.2	2.0	2.5	2.8
実施例8	吸水性樹脂組成物(8)	1.3	2.2	2.5	2.9
実施例9	吸水性樹脂組成物(9)	1.3	2.4	2.6	3.0
実施例10	吸水性樹脂組成物(10)	1.8	2.6	2.9	3.2
比較例1	比較用吸水性樹脂組成物(1)	3.3	3.7	3.9	4.1
比較例2	比較用吸水性樹脂組成物(2)	4.2	4.4	4.5	4.8
比較例3	比較用吸水性樹脂組成物(3)	4.0	4.2	4.5	4.7
比較例4	比較用吸水性樹脂組成物(4)	4.7	4.7	4.8	4.5
比較例5	比較用吸水性樹脂組成物(5)	2.3	3.7	3.7	3.5
比較例6	比較用吸水性樹脂組成物(6)	3.0	4.0	4.2	3.5
比較例7	比較用吸水性樹脂組成物(7)	2.3	3.3	3.8	4.0
比較例8	比較用吸水性樹脂組成物(8)	2.7	3.4	3.8	4.0
比較例9	比較用吸水性樹脂組成物(9)	2.7	3.3	3.9	4.2
比較例10	比較用吸水性樹脂組成物(10)	3.8	3.7	4.3	4.4
比較例11	比較用吸水性樹脂組成物(11)	3.3	3.4	3.4	4.4
比較例12	比較用吸水性樹脂組成物(12)	2.7	2.9	3.7	3.9
比較例13	比較用吸水性樹脂組成物(13)	2.0	3.2	3.2	3.0

【0176】

【表 4】

	吸水性樹脂組成物	分離率 (%)	吸湿ブロッキング率 (質量%)
実施例1	吸水性樹脂組成物(1)	0	0
実施例8	吸水性樹脂組成物(8)	0	0
実施例9	吸水性樹脂組成物(9)	0	0
実施例10	吸水性樹脂組成物(10)	0	0
比較例4	比較用吸水性樹脂組成物(4)	—	100
比較例5	比較用吸水性樹脂組成物(5)	0	100
比較例6	比較用吸水性樹脂組成物(6)	21	100
比較例7	比較用吸水性樹脂組成物(7)	100	39.7
比較例8	比較用吸水性樹脂組成物(8)	38	0
比較例9	比較用吸水性樹脂組成物(9)	0	0
比較例10	比較用吸水性樹脂組成物(10)	100	0
比較例11	比較用吸水性樹脂組成物(11)	100	98.8
比較例12	比較用吸水性樹脂組成物(12)	100	51.3

【0177】

【表 5】

	吸収性物品	消臭テスト(吸収性物品)			
		0時間後	3時間後	6時間後	24時間後
実施例11	吸収性物品(1)	1.2	2.0	2.4	2.8
実施例12	吸収性物品(2)	1.2	1.9	2.2	2.5
実施例13	吸収性物品(3)	1.2	1.9	2.2	2.5
実施例14	吸収性物品(4)	1.2	2.2	2.6	3.0
比較例14	比較用吸収性物品(1)	4.5	4.5	4.7	4.8
比較例15	比較用吸収性物品(2)	2.5	3.6	3.7	4.0
比較例16	比較用吸収性物品(3)	2.0	3.2	3.7	4.1
比較例17	比較用吸収性物品(4)	2.3	35.0	3.6	3.6

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 吸水性樹脂に添加剤を含む吸水性樹脂組成物において、添加剤の吸水性樹脂からの脱落（分離）が少なく（低分離率）、かつ優れた吸湿流動性（吸水性樹脂または吸水性樹脂組成物が吸湿した後の粉体の流動性）を示し、さらに、優れた消臭性能、特に硫化水素やメルカプタン類などのイオウ系化合物に由来する悪臭を十分に除去できる消臭性能を有するとともに吸収性能にも優れた吸水性樹脂組成物、吸収体、吸収性物品、および吸水性樹脂組成物の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明にかかる吸水性樹脂組成物は、酸基および／またはその塩と架橋構造を有する吸水性樹脂（A）を主成分とし、（b 1）亜鉛と珪素、または、（b 2）亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物（B）を含む吸水性樹脂組成物であって、前記複合含水酸化物（B）中は、金属成分として亜鉛を主成分とし、亜鉛の含有量と、珪素またはアルミニウムの含有量の質量比が5 0 / 5 0 ~ 9 9 / 1であり、かつ前記吸水性樹脂組成物の0. 9 0質量%塩化ナトリウム水溶液に対する1. 9 k P aでの加圧下吸収倍率（6 0分値）が2 0 g / g以上であることを特徴とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-280373
受付番号	50301236454
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 7月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 7月25日
-------	-------------



特願 2 0 0 3 - 2 8 0 3 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 6 2 8]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 2 月 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

氏 名

株式会社日本触媒

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.